

## EFLUENTES REAIS E APLICAÇÃO FRACIONADA DO SUBSTRATO TRUB OU GLYCEROL BRUTO: RÁPIDA ADAPTAÇÃO E ALTA EFICIÊNCIA PARA O TRATAMENTO DE DRENAGEM DE MINA

*Vieira, B.F. <sup>1</sup>; de Paula, E.C. <sup>2</sup>; Rodriguez, R.P. <sup>3</sup> & Simões, G.F. <sup>4</sup>*

**ABSTRACT** – Mine drainage (MD) is an effluent rich in sulfate, metals, and metalloids that can be treated by sulfate biological reduction using organic industrial by-products as the electron donor. Inoculum from methanogenic reactors can be used, but an adaptation period is needed to promote the dominance of sulfidogenic pathways. Trub (brewery residue) and crude glycerol (GB) are anaerobically degradable as electron donors but can lead to the accumulation of organic acids, acidifying the reactors. However, a previous contact between inoculum and real MD before electron donor addition proved to be efficient in increasing the flow of electrons to sulfidogenic pathways, making the adaptation faster than shown in the literature. The maintenance of a pH close to neutrality with satisfactory rates of sulfate removal, greater than 88% starting from 3756.4 mg.L<sup>-1</sup> of sulfate, was achieved when the amount of substrate referring to the COD/sulfate ratio of 3 was added fractionally, in equal parts every 24h over 6 and 7 days, with GB and trub, respectively. The effluent generated has very low concentrations of sulfate, metals, and metalloids, and a high concentration of COD. With a pH greater than 6.86 and alkalinity above 3370 mg.L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>, this effluent can be used to generate methane without the need for dilution water or alkaline additives. This proposal, therefore, consists of a highly sustainable destination for the three effluents used.

**Palavras-chave:** redução de sulfato, alcalinidade, tratamento de drenagem de mina, trub, glicerol bruto.

1) Universidade Federal de Minas Gerais, Endereço Av. Antônio Carlos, 6627 - Escola de Engenharia, Bloco 1 - 4º andar Pampulha, Belo Horizonte - Minas Gerais - Brasil CEP: 31270-010, franco.barbara@hotmail.com, +55 35 991738721

2) Universidade Federal de Minas Gerais, ecoutinho@desa.ufmg.br

3) Universidade Federal de Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela, 11999 (BR 267 Km 533) Cidade Universitária - Poços de Caldas - MG CEP: 37715-400, renataprodiguez@gmail.com

4) Universidade Federal de Minas Gerais, gustavo@desa.ufmg.br

## 1 - INTRODUÇÃO

A principal poluição por enxofre em termos de volume é a Drenagem de Mina (DM), proveniente de resíduos de mineração contendo sulfetos metálicos (Kefeni et al. 2017). Rica em sulfato, metais e metalóides, a DM pode ser tratada por Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) que utilizam uma fonte de carbono ou  $H_2$  como doador de elétrons, reduzindo sulfato com geração de alcalinidade (Cunha et al., 2020). O uso de subprodutos e efluentes orgânicos como doadores de elétrons tem sido uma alternativa sustentável para o tratamento (Dev et al., 2017; Vieira et al., 2020; Nogueira et al., 2019). Trub é o resíduo que mais contribui com a demanda química de oxigênio (DQO) nos efluentes de cervejaria (Hultberg & Bodin 2019). Embora existam possíveis aplicações para o glicerol bruto (GB) obtido na produção de biodiesel, sua produção sobrepõe à demanda, fazendo deste, também, um subproduto (Albuquerque 2014). Tais substratos já foram aplicados no tratamento de efluentes ricos em sulfato, porém com geração de efluentes com alta carga de matéria orgânica e baixo pH (Vieira et al., 2020). A oxidação incompleta destes substratos pode causar acúmulo de ácidos orgânicos (AO) como ácido capróico, butírico, acetato, propionato, lactato, 1,3-propanodiol e butirato, (Santos e Jonhson 2018; Qatibi et al., 1991; Bertolino et al., 2012). Embora Vieira et al. (2020) tenham obtido sucesso na remoção do sulfato, metais e metalóides, para que o tratamento seja concluído, é necessário que os AO sejam removidos.

Os substratos trub e CG já foram aplicados para geração de metano (Oliveira et al., 2018, Mora et al., 2018 e Perimenis et al., 2018), porém para que o sistema funcione é necessária diluição dos subprodutos com água. O efluente do tratamento da DM contendo AO poderia ser direcionado a uma segunda etapa de polimento com geração de metano, com maior sustentabilidade, pois a DM tratada elimina a necessidade do uso de água limpa na função de diluição. No entanto, os AO liberam  $H^+$ , consumindo alcalinidade e diminuindo o pH. O pH e a alcalinidade adequados à metanogênese são, respectivamente, 6.5-7.5 e 2500-5000  $mgCaCO_3.L^{-1}$  (Tauseef et al., 2013). Neste trabalho, foi investigada uma forma de operação do sistema de tratamento anaeróbio da DM com trub e com CG gerando um efluente adequado à metanogênese sem a necessidade do uso de água limpa para diluição ou aditivos alcalinos para ajuste do pH. Desta forma, é criada uma possibilidade de destino adequado aos 3 efluentes envolvidos de maneira altamente sustentável. Além disso, o tempo de adaptação dos sistemas provenientes de reatores metanogênicos à redução de sulfato demora pelo menos 80 dias, como obtido por Lopes et al. (2010). DM sintética costuma ser aplicada neste período de adaptação, porém Nogueira et al. (2019) não obtiveram bons resultados quando a DM sintética foi gradativamente substituída por DM real. Este trabalho também busca uma forma de adaptação que seja mais rápida e eficiente quando o inóculo entra em contato com a complexidade da DM real.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 - Procedimentos

O inóculo proveniente de um reator metanogênico de tratamento de esgoto doméstico no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) da Universidade Federal de Minas Gerais foi

dividido em duas porções de 3 litros cada. Uma delas foi armazenada a temperatura ambiente (por volta de 25°C) sem nenhum procedimento por um mês. O material sólido sedimentado apresentou  $57,2 \pm 1,9$  g SSV  $\cdot L^{-1}$  e será chamado de inóculo “Cru”. Os outros 3 litros foram armazenados durante um mês, misturados com 5 litros de DM à temperatura ambiente. O material sólido sedimentado apresentou  $59,9 \pm 0,9$  g SSV  $\cdot L^{-1}$  e será chamado inóculo adaptado “Ada”. A DM usada é proveniente de uma mina de ouro no município de Nova Lima-MG, e apresentou as seguintes características: pH 7,5 e concentrações de sulfato, Fe, Cd, Zn, Pb, As e Sb de  $3756,4 \pm 258$ ,  $67,6 \pm 3,7$ ,  $10,2 \pm 0,33$ ,  $114,6 \pm 4,7$ ,  $2,09 \pm 0,1$ ,  $0,77 \pm 0,02$  e  $2,0 \pm 0,02$  mg $\cdot L^{-1}$ , respectivamente. Quatro sistemas (em triplicata, totalizando 12 reatores) contendo DM e inóculo (Cru ou Ada) foram preenchidos com 350 mL de DM, 60 mL de inóculo e 210 mL de *headspace*. Eles foram mantidos no escuro sob agitação de 100 rpm a 30 °C por 168h. No procedimento I, quatro condições foram montadas em triplicata, todas sob relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,8, segundo as configurações expressas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais.

Doador de elétrons	Trub	Trub	CG	CG
Inóculo	Cru	Ada	Cru	Ada

No procedimento II, o inóculo Ada foi aplicado às mesmas condições, exceto a forma de aplicação do substrato. Desta vez, 657,37 mg de DQO foi adicionada a cada 24h ao longo de 6 dias, sendo que 2 grupos de triplicatas foram avaliados, um com trub e outro com GB. Posteriormente, o mesmo foi feito apenas com trub, desta vez adicionando-se 563,46 mg de DQO a cada 24 h ao longo de 7 dias. A quantidade total de substrato utilizada nos procedimentos que fracionam a adição de DQO corresponde à quantidade que seria referente à relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 3. Porém, não é possível afirmar que esta foi a relação utilizada, pois com acréscimo e consumo de DQO ao longo do procedimento, a relação é inferior a esta.

## 2.2 - Análises

Em todas as condições testadas, sulfato, DQO, pH e alcalinidade foram aferidos no momento da mistura e ao final da batelada, de acordo com Standard Methods (APHA 2012) e Ripley et al. (1986). Metais e metaloides foram analisados pelo método 3120 B por Espectrometria de emissão de plasma.

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no procedimento I estão apresentados na Tabela 2. O tipo de inóculo e de substrato trouxeram alterações ao sistema em relação às variáveis analisadas. Dentre os substratos, GB foi melhor para sulfetogênese, apontado pelos dados de remoção de sulfato e pela quantidade de doadores de elétrons direcionada à redução de sulfato. O pH efluente a partir deste substrato também é mais próximo da neutralidade. Não houve diferença no consumo de DQO entre os dois substratos, mostrando que o substrato que não está sendo direcionado à sulfetogênese está sendo

consumido na geração de  $\text{CH}_4$  ou  $\text{H}_2$ .  $\text{HS}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$  são moléculas receptoras de  $\text{H}^+$ , produzidas a partir da oxidação completa a sulfeto ou metano e algumas vias de oxidação incompleta possíveis neste tipo de sistema (Cunha et al., 2020, Godoi et al., 2017). A maior geração de alcalinidade apresentada pelo trub pode estar expressando maior produção de ácidos orgânicos por este substrato, especialmente pelo fato de que a produção de sulfeto é menor com este substrato. Embora a redução de sulfato com este subproduto tenha sido menor, a digestão anaeróbia de trub pode gerar acúmulo de ácidos com valor agregado como os ácidos acético e capróico (Perimenis et al., 2018), fator que pode ser explorado para maximizar a sustentabilidade deste tratamento pela recuperação destas moléculas. O inóculo Ada proporcionou maior geração de alcalinidade em relação ao Cru. É possível que a prévia exposição do inóculo à alta concentração de sulfato tenha aumentado a representatividade das BRS, e isto pode ter minimizado a atuação das espécies competidoras no consumo dos ácidos orgânicos com esta quantidade de substrato disponível. A maior alcalinidade pode estar relacionada com maior acúmulo dos AO no sistema com inóculo Ada. A maior redução de sulfato e maior quantidade de elétrons direcionada à redução de sulfato é expressa quando o inóculo Ada é utilizado com os dois substratos.

Tabela 2: Resultados obtidos com alimentação completa referente à relação DQO/sulfato 0.8 no início da batelada.

Forma de adição do substrato	Inóculo	Substrato	Remoção de sulfato (%)	Remoção de DQO (%)	DQO direcionada para sulfetogênese (%)	pH efluente	Alcalinidade ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )
Completa e imediata	Cru	Trub	32.09±2.15	80.02±4.97	33.58±2.02	6.19±0.21	1237±147
		CG	50.04±3.59	80.65±3.15	51.96±0.98	6.65±0.09	924±129
	Ada	Trub	37.2±2.15	75.95±4.97	41.02±2.02	6.1±0.19	1750±156
		CG	56.98±3.59	77.01±3.15	61.96±0.98	6.8±0.3	1232±130

Embora nem toda DQO disponível tenha sido consumida, parte da DQO residual pode incluir moléculas mais recalcitrantes presentes nestes subprodutos. Com relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 1, Vieira et al. (2016) obtiveram 100% de remoção de DQO com substrato puro, etanol. Embora a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  para redução de sulfato seja estequiometricamente de 0.67 (Lens et al., 1998), em um sistema complexo biológica e quimicamente, o fornecimento de excesso de doador de elétrons pode ser necessário enquanto as vias não sulfetogênicas de consumo de DQO não são suprimidas. Os resultados obtidos com o procedimento II são expostos na Tabela 3. A distribuição de uma quantidade maior de substrato ao longo do tempo proporcionou uma melhor remoção de sulfato em relação ao menor fornecimento de doador de elétrons do procedimento anterior. Porém, a grande tendência do trub em acumular ácidos orgânicos foi demonstrada com a acidificação dos reatores quando a adição do subproduto ocorreu de modo menos diluído, ao longo de 6 dias. A alcalinidade foi consumida com diminuição significativa do pH, levando à supressão do consumo de DQO e sulfato. Porém, quando o trub é fornecido em porções menores, a geração de alcalinidade é suficiente para manter o pH próximo à neutralidade, e altas taxas de remoção de sulfato são obtidas. Isso provavelmente decorre da ação dos íons bissulfetos, que conforme mostrado por Godoi et al. (2017), Nogueira et al. (2019) e Cunha et al. (2020) representam grande parte da alcalinidade gerada

em sistemas de tratamento de efluentes ricos em sulfato. Embora os ácidos orgânicos tenham ação alcalinizante na faixa de pH 4,3-5,75 (Ripley et al., 1986), eles consomem  $H^+$ . Conforme eles são gerados a partir de uma grande quantidade de doadores de elétrons, as moléculas receptoras de  $H^+$  podem não serem produzidas em quantidade suficiente para manutenção do pH. Abaixo do pH 6, o  $HS^-$  deixa a forma dissociada, perdendo o papel alcalinizante (Godoi et al., 2017). Abaixo de 5,75, a alcalinidade por bicarbonato também não ocorre (Wolf-Gladrow et al., 2007). Isso pode explicar as diferenças apresentadas pelos sistemas que recebem a mesma quantidade de substrato, porém alimentados de forma fracionada, em vez de imediatamente. O consumo e produção de  $H^+$  ocorrem de modo que o pH é mantido em uma faixa de tamponamento das moléculas alcalinizantes geradas no sistema, e o equilíbrio se instala. Nota-se, pelos resultados obtidos, que o GB exige um menor fracionamento da alimentação dos reatores com DQO. Resultados estes, que indicam menor acúmulo de ácidos orgânicos expressa pela menor alcalinidade efluente e maior pH. Com maior consumo de DQO e menor proporção de elétrons utilizados na redução de sulfato, o GB parece ter maior consumo em vias metanogênicas que o trub. Os substratos podem ser escolhidos de acordo com o objetivo de uso do efluente final. Ambos apresentam pH e alcalinidade indicados para produção de metano, pH entre 6,5-7,5 e alcalinidade entre 2500-5000  $mgCaCO_3.L^{-1}$  (Tauseef et al., 2013). O uso de trub gera um efluente com maior DQO residual e o GB gera um efluente com menores concentrações de sulfato. O primeiro tem mais matéria prima para recuperação de ácidos orgânicos e produção de metano, enquanto o segundo pode gerar um biogás com maior pureza.

Tabela 3: Resultados obtidos com alimentação de DQO feita de modo fracionado.

Forma de adição do substrato	Inóculo	Substrato	Remoção de sulfato (%)	Remoção de DQO (%)	DQO direcionada para sulfetogênese (%)	pH efluente	Alcalinidade ( $mg.L^{-1} CaCO_3$ )
Ao longo de 6 dias	Ada	Trub	39.65±5.78	35.43±4.67	22.33±1.07	4.26±0.22	-
		CG	94.15±1.02	68.06±1.27	30.89±2.01	6.86±0.03	3370±187
Ao longo de 7 dias	Ada	Trub	88.49±2.76	54.97±2.01	36.01±1.25	7.01±0.03	4242±216

O uso de DM sintética é comum nas pesquisas, especialmente no período de adaptação do inóculo (Cunha et al., 2020). Lopes et al. (2010) levaram 80 dias para obter 70% de remoção de sulfato com DM sintética. Nogueira et al. (2019) mostraram que o inóculo que é adaptado com DM sintética pode não se adaptar quando esta é substituída por DM real, tendo as taxas de remoção de sulfato diminuídas para 10% com aumento na proporção de DM real para 75%. Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a adaptação a altas concentrações de sulfato feita com DM real pode ser favorável, alcançando 57% de remoção de sulfato com 1 mês de adaptação. Quando o fornecimento de substrato é distribuído ao longo do tempo, os reatores chegaram a mais de 88% de remoção de sulfato. As mesmas taxas de remoção foram obtidas com a aplicação da mesma quantidade de substrato aplicada de uma vez apenas após 4 meses de operação por Vieira et al (2020).



## 4 - CONCLUSÕES

Conforme resultados experimentais, o inóculo proveniente de reatores metanogênicos pode ser rapidamente adaptado à sulfetogênese quando exposto à DM real com altas concentrações de sulfato. O GB e o trub podem ser utilizados como doadores de elétrons no tratamento de DM, sendo o trub o substrato que apresentou maior tendência ao acúmulo de ácidos orgânicos. O fornecimento de baixas concentrações de DQO pode não ser suficiente para redução eficiente de sulfato, no caso de doadores de elétrons contendo moléculas recalcitrantes. No entanto, uma grande quantidade destes substratos complexos pode levar à acidificação do reator. O fornecimento de doadores de elétrons em quantidades excedentes do ponto de vista estequiométrico de redução de sulfato, porém de modo fracionado ao longo do tempo, pode manter o pH próximo à neutralidade e promover remoções satisfatórias de sulfato.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem especialmente à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro contínuo. Também agradecemos às instituições parceiras, a Universidade Federal de Alfenas e a Universidade Federal de Ouro Preto e seu Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massa e a Cervejaria Acadêmica Ltda.

## REFERÊNCIAS

- APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, D.C.
- ALBUQUERQUE, M.F.G. (2014). *“Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano.”* Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto.
- BERTOLINO, S.M.; RODRIGUES, I.C.B; GUERRA-SÁ, R.; AQUINO, S.F.; LEÃO, V.A. (2012). *“Implications of volatile fatty acid profile on the metabolic pathway during continuous sulfate reduction.”* Journal of Environmental Management v.103, p.15-23.
- CUNHA, M.P., FUESSA, L.T., RODRIGUEZ, R.P., LENS, P.N.L., ZAIAT, M. (2020). *“Sulfidogenesis establishment under increasing metal and nutrient concentrations: An effective approach for biotreating sulfate-rich wastewaters using an innovative structured-bed reactor (AnSTBR)”*. Bioresource Technology Reports. v.11, p.100458.
- DEV, S. ROY, S., BHATTACHARYA, L. (2017). *“Optimization of the operation of packed bed bioreactor to improve the sulfate and metal removal from acid mine drainage.”* Environmental Management. v.200 p.135-144.
- GODOI, L.A.G., SANTOS, C.E.D., FORESTI, E., DAMIANOVIC, M.H.R.Z., (2017). *“Evaluating and refining alkalinity calculations due to sulfide and bicarbonate accessed by titration in anaerobic sulfate-reducing bioreactors.”* Water Air Soil Pollut. v.228, 322.

- HULTBERG, M., BODIN, H. (2019). *"Fungi-based treatment of real brewery waste streams and its effects on water quality."* Bioprocess and Biosystems Engineering. v.42(8), p.1317-1324.
- KEFENI, K.K.; MSAGATI, T.A.M.; MAMBA, B.B. (2017). *"Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review."* Journal of Cleaner Production. v.151, p.474-493.
- LENS, P.N.L., VISSER, A., JANSSEN, A.J.H., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G. (1998). *"Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters."* Crit. Rev. Env. Sci. Tec. v.28 (1), p.41-88.
- LOPES, S. I. C., CAPELA, M. I., & LENS, P. N. L. (2010). *"Sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 5 under thermophilic (55°C) conditions. II: Effect of sulfide and COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio."* Bioresource Technology, v.101(12), p.4278-4284.
- MORA, M., LAFUENTE, J., GABRIEL, D. (2018). *"Screening of biological sulfate reduction conditions for sulfidogenesis promotion using a methanogenic granular sludge."* Chemosphere v.210, p.557-566.
- NOGUEIRA, E. W., LICONA, F. M., GODOI, L. A. G., BRUCHA G., DAMIANOVIC M. H. R. Z. (2019). *"Biological treatment removal of rare earth elements and yttrium (REY) and metals from actual acid mine drainage"*. Water Science & Technology. v.80.8 p.1485-1493.
- OLIVEIRA, J.V., ALVES, M.M., COSTA, J.C. (2018). *"Biochemical methane potential of brewery by-products."* Clean Technologies and Environmental Policy v.20(2), p.435-440.
- PERIMENIS, A., NICOLAY, T., LECLERCQ, M., GERIN, P.A. (2018). *"Comparison of the acidogenic and methanogenic potential of agroindustrial residues."* Waste Management v.72, p.178-185.
- QATIBI, A. I., BORIES, A., GARCIA, J. (1991). *"Sulfate reduction and anaerobic glycerol degradation by a mixed microbial culture."* Current Microbiology. v.22 p.47-52.
- RIPLEY, L.E., BOYLE, W.C., CONVERSE, J.C. (1986). *"Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes."* J. Water Pollut. Control Fed. v.58, p.406-411.
- SANTOS, A. L.; JOHNSON, D. B. (2018). *"Desing and Application of a Low pH Upflow Biofilm Sulfidogenic Bioreactor for Recoverig Transition Metals From Synthetic Waste Water at a Brazilian Copper Mine."* Frontiers in Microbiology, v.9.
- TAUSEEF, S.M., ABBASI, T., ABBASI, S.A. (2013). *"Energy recovery from wastewaters with high-rate anaerobic digesters."* Renewable and Sustainable Energy Reviews v.19 p.704-741.
- VIEIRA, B.F., COUTO, P.T., SANCINETTI, G.P.; KLEIN, B.; ZYL, D.; RODRIGUEZ, R.P. (2016). *"The effect of acidic pH and presence of metals as parameters in establishing a sulfidogenic process in anaerobic reactor."* Journal of Environmental Science and Health, v.51. p.793-797.
- VIEIRA B. F., RODRIGUEZ, R. P., DE PAULA, E. C., BRAGA, J. K., SIMÕES, G. F. (2020). *"Sustainable treatment of real-mine drainage using crude glycerol and brewery waste as electron donors in a micro-aerobic system."* V.36.
- WOLF-GLADROW, D. A., ZEEBE, R. E., KLAAS, C., KÖRTZINGER, A., DICKSON, A. G. (2007). *"Total alkalinity: the explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes."* Marine Chemistry, v.106, p.287-300.