



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0605708-0 B1

(22) Data do Depósito: 21/12/2006

(45) Data de Concessão: 10/05/2016
(RPI 2366)



(54) Título: PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE

(51) Int.Cl.: C02F 3/28; C02F 101/00; C02F 103/10; C02F 103/24; C02F 103/28

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

(72) Inventor(es): EUGENIO FORESTI, MARCELO ZAIAT, ARNALDO SARTI, ARIIVALDO JOSÉ DA SILVA

“PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE”.

[001] Refere-se o presente relatório a um processo de tratamento de águas residuárias industriais ricas em sulfato, mais especificamente, o processo consiste na redução por via biológica do íon sulfato que se dá por meio da ação de microrganismos anaeróbios, dispostos dentro de unidade reacional preenchida com carvão mineral como meio suporte inerte para garantia de manutenção dos organismos no sistema por meio de aderência física.

[002] Como é de conhecimento de todos os técnicos versados nesta ciência, o Sulfato (SO_4^{2-}) é o composto de enxofre mais estável, seja nas reservas naturais ou como resíduo das atividades que utilizam enxofre. As águas naturais são contaminadas por sulfato por meio dos fenômenos meteorológicos e por lançamento de águas residuárias oriundas das atividades antropogênicas.

[003] O íon sulfato e outros compostos de enxofre estão presentes em diversos efluentes industriais, tais como: i) papel e celulose, ii) fermentação de melaço, iii) refinarias de óleos comestíveis, iv) indústrias que se utilizam ácido sulfúrico com matéria prima, v) fermentação ou processamento industrial de alimentos marinhos, vi) curtumes, vii) papel reciclado (compostos de enxofre reduzidos como sulfetos), (viii) papel sulfite (utiliza sulfito), ix) branqueamento de papel (utiliza tiosulfato), e x) fixadores de fotografia (utiliza tiosulfato).

[004] A redução do íon sulfato ocorre de forma assimilativa e desassimilativa. Diversos organismos, incluindo plantas superiores, algas, fungos e muitos procariontes que utilizam SO_4^{2-} como fonte de enxofre para a síntese celular, realizando a redução assimilativa do íon sulfato. Nesse processo, o sulfeto gerado é imediatamente convertido a enxofre orgânico na forma de aminoácidos. A redução desassimilativa do íon sulfato é o processo pelo qual o sulfeto (H_2S e HS^-) é excretado para o ambiente, ou seja, não é totalmente

utilizado na síntese celular. Esse processo é realizado pelos microrganismos redutores de sulfato (MRS), um grupo de organismos amplamente distribuídos na natureza, que têm a capacidade de utilizar sulfato como aceptor de elétrons na respiração anaeróbia.

[005] As descargas indiscriminadas diretas ou indiretas de águas residuárias contendo sulfato em corpos receptores, podem prejudicar a qualidade das águas e também interferir no ciclo natural do enxofre. Em sistemas de coleta e transporte de esgotos, íon sulfato pode ser reduzido a sulfeto (S^{2-}), sob condição de anaerobiose, pelos MRS. O sulfeto de hidrogênio tem odor muito desagradável, é um gás tóxico para peixes e humanos e corrosivo aos materiais comumente utilizados em tubulações de esgotos e em turbinas hidrelétricas. No corpo de água receptor, as descargas de sulfato causam aumento na salinidade, diminuindo a solubilidade e a disponibilidade de oxigênio na água. Nas zonas anaeróbias, sulfato é reduzido a sulfeto de hidrogênio, aumentando a demanda química de oxigênio (DQO). Dessa forma, o lançamento indiscriminado de sulfato num corpo de água compromete o fenômeno natural de autodepuração.

[006] Esgotos tipicamente domésticos contêm sulfato em concentrações que variam entre 20 mg/L e 50 mg/L. Diversas águas residuárias industriais contêm concentrações de sulfato mais elevadas do que o esgoto sanitário. Além do sulfato, outros compostos de enxofre podem estar presentes. A contaminação de águas residuárias industriais com compostos de enxofre pode ocorrer devido ao uso de matérias-primas sulfurosas aplicadas aos processos, como, por exemplo, nas indústrias alimentícias e de papel e celulose, ou devido ao uso de águas contendo sulfato, por exemplo, água do mar.

[007] Em processos industriais fermentativos (por exemplo, a produção de álcool), as águas residuárias podem ser contaminadas por sulfato quando ácido sulfúrico (H_2SO_4) for usado para controle do pH. O uso do H_2SO_4 é

estimulado por ser relativamente barato e pela possibilidade de transporte na forma concentrada. Efluentes líquidos das indústrias de refino de óleos vegetais, de material fotográfico e de explosivos, também, contêm altas concentrações de sulfato.

[008] Em 2003, o Brasil importou 1.893.559 toneladas, entre bens primários e compostos industrializados (ácido sulfúrico, enxofre sublimado, pirita, etc.), e exportou 429 t de enxofre como bens primários (por exemplo, a pirita) e compostos industrializados (por exemplo, ácido sulfúrico). No Brasil, o consumo de enxofre decorre de sua aplicação na agricultura (53% da produção), seguida pelo consumo das indústrias químicas (47%) (diretamente relacionado à produção de ácido sulfúrico, cujo maior destino, 70 a 80 %, é a produção de ácido fosfórico (H_3PO_4) e fertilizantes. Outros importantes setores consumidores são as produções de: pigmentos inorgânicos, papel celulose, borracha, bissulfeto de carbono, explosivos, açúcar e cosméticos (DNPM, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, 2004). Portanto, grande parte do enxofre importado é lançada em nossos rios na forma de sulfato, contribuindo para a degradação dos cursos d'água).

[009] Considerando os problemas que sulfato pode causar se lançado indiscriminadamente no ambiente, os órgãos de controle ambiental têm exigido que as fontes emissoras reduzam as concentrações desse ânion nas águas residuárias. No Estado de São Paulo, a Lei no 997 de 31 de maio de 1976, regulamentada pelo Decreto Estadual 8468 de 1976, no Artigo 19-A, estabelece a concentração máxima de 1000 mg/L de sulfato em efluentes líquidos lançados direta ou indiretamente nos corpos receptores.

[010] Para evitar a degradação de mananciais devido ao sulfato, torna-se necessário investir em tecnologias apropriadas para remoção de compostos de enxofre de águas residuárias.

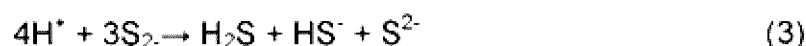
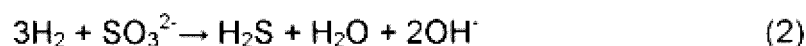
[011] Os processos físicos e químicos existentes no tratamento de sulfato

incluem desde alternativas de menor custo, como precipitação com sais de cálcio (ex. cal hidratada, cloreto de cálcio, etc.), a processos mais caros como, por exemplo, osmose reversa, eletrodialise e nanofiltração. A principal limitação na aplicação desses processos é a concentração de sulfato.

[012] Na precipitação química com sais de cálcio, além da baixa eficiência, devido à quantidade de reagente a ser empregada, ocorre a geração de resíduo sólido (gesso), o qual deve ser desidratado e disposto adequadamente (aterros). No processo de osmose reversa, a concentração de sulfato limita a vida útil da membrana devido à precipitação do sulfato, além de gerar a salmoura, a qual deverá ser tratada. Os demais processos têm o custo proporcional à concentração de sulfato, de forma que altas concentrações chegam a inviabilizar o processo.

[013] Neste caso, para o tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de sulfato, a remoção biológica apresenta-se como alternativa de custo efetivo em relação aos processos físico-químicos. A remoção biológica de sulfato é a alternativa com melhor relação custo-benefício comparativamente aos caros e, algumas vezes complexa dos métodos de remoção de sulfato físico-químicos. Dependendo da concentração de sulfato na água residuária e das restrições legais para emissão do ânion, pode ser interessante a união de processos físicos e químicos aos processos biotecnológicos.

[014] Nas equações 1, 2 e 3 apresenta-se a redução desassimilatória dos compostos de enxofre pelos MRS.



[015] Processos com grande presença de MRS têm sido desenvolvidos recentemente, nos quais toda a matéria orgânica pode ser totalmente oxidada. Estes processos são de grande interesse na remoção de compostos oxidados de

enxofre para as águas residuárias que não possuam doador de elétrons ou fonte de carbono (suficiente ou não) para a completa redução do sulfato. Para águas residuárias que não possuam doador de elétrons ou fonte de carbono ou possuam-nos em quantidade insuficiente para a redução de sulfato completa, é requerida a adição de um doador de elétrons apropriado.

[016] A seleção do doador de elétrons depende, principalmente, dos custos do doador de elétrons adicionado por unidade de sulfato reduzido e a poluição residual, causada pelo aditivo ao curso de água, a qual deve ser baixa ou facilmente removível. Com base neste último critério, compostos orgânicos simples (etanol, metanol) ou gás de síntese (uma mistura de H_2 , CO e CO_2) são preferíveis em relação a substratos orgânicos mais complexos (melaços, por exemplo). No Brasil, especificamente, o etanol seria o composto mais viável para tal finalidade devido a sua grande disponibilidade e ao seu custo reduzido.

[017] Na oxidação da matéria orgânica por MRS, oito elétrons podem ser recebidos por molécula de sulfato. O oxigênio pode receber apenas quatro elétrons por molécula, o que significa que a capacidade de receber elétrons de 1 mol de SO_4^{2-} (96g) equivale a 2 mols de O_2 (64g), ou 0,67 gO_2 por gSO_4^{2-} . Teoricamente, uma determinada água residuária com relação DQO/SO_4^{2-} de 0,67 pode ter a quantidade de matéria orgânica completamente oxidada pela redução de sulfato. As águas residuárias que apresentem relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ menor que 0,67, deve-se adicionar fonte externa de matéria orgânica, quando a remoção de sulfato for objetivo do tratamento.

[018] Em anos recentes, os biorreatores para remoção de sulfato têm sido projetados com objetivo de maximização da redução anaeróbia de sulfato. Têm sido reportados numerosos estudos voltados ao projeto de reatores para os microrganismos redutores de sulfato, incluindo reatores de manta de lodo, filtros anaeróbios, reatores de leito fluidizado e reatores de chicanas. Tais sistemas operam em fluxo contínuo de alimentação. Na presença de sulfato, os MRS

proliferarão nos biorreatores, onde deverão competir com microrganismos metanogênicos e microrganismos homoacetogênicos, por substratos comuns tais como hidrogênio, acetato, etanol e metanol.

[019] Não obstante o tipo de reator usado, e a alternativa de tratamento em particular utilizada, ainda não estão sendo vistas aplicações generalizadas para o tratamento ativo de águas residuárias contendo sulfato, principalmente, as geradas na área industrial.

[020] Há um novo processo de baixo custo chamado Processo BioSURE, desenvolvido na Rhodes University (África do Sul), o qual une o tratamento das águas residuárias ácidas de drenagem de mineração, e a disposição de lodo de esgoto. O lodo de esgoto serve como doador de elétrons para os MRS e simultaneamente é estabilizado. A solubilização de substratos complexos de carbono proporciona a reação primária no Processo BioSURE, e é efetuada no reator FSBR (Falling Sludge Bed Reactor). No reator FSBR, os sólidos suspensos sedimentam e são então recirculados para a entrada, partículas maiores são hidrolisadas, enquanto o consumo de compostos orgânicos menores é inibido em meio a um gradiente de concentração de sulfetos e alcalinidade crescentes. Após serem recirculados, os compostos hidrolisados tornam-se disponíveis para a redução de sulfato numa operação subsequente. Os sólidos residuais sedimentam-se novamente e passam por um novo ciclo de hidrólise.

[021] O processo recebeu um aumento de escala para planta-piloto em Grootvlei Mine (África do Sul). Águas de processo ricas em sulfeto podem ser combinadas com águas de drenagem de minas afluentes, afetando a precipitação de metais pesados como sulfetos metálicos, hidróxidos e carbonatos. Durante 18 meses de operação, o processo provou ser um método confiável para o tratamento de águas residuárias de drenagem de minas. Estudos preliminares de solubilização de iodo no reator FSBR têm demonstrado

o papel de sulfeto e da alcalinidade, com efeitos físico-químicos que aumentam os processos de hidrólise enzimática, e aceleram a quebra de proteínas, carboidratos e de lignocelulose no lodo de esgoto.

[022] A empresa NTBC Reserch Cooperation do Canadá é a responsável pelo desenvolvimento do Processo Biosulfeto. Uma característica deste sistema de sulfeto biogênico é a de ser dividido em dois estágios: um estágio biológico, que é isolado no estágio químico, compreendendo a precipitação de sulfetos. O(s) biorreator(es) se tornaram essencialmente um sistema de geração de reagentes (reagentes em dissolução, sulfeto gasosos e alcalinidade). O hidrogênio é usado como doador de elétrons nos biorreatores. A separação dos estágios químicos e biológicos desta maneira tem diversas vantagens-chave sobre os sistemas convencionais de redução de sulfatos:

- 1) A vazão de água para tratamento, não passa pelo estágio lento do processo (biorreatores);
- 2) As reações em dois estágios podem ocorrer em suas taxas ótimas (e diferenciadas);
- 3) A população bacteriana não está exposta aos níveis tóxicos dos metais dissolvidos;
- 4) É possível um grau maior de controle sobre a extensão das reações em ambos os estágios.

[023] Diversos projetos em escala piloto do Processo Biosulfeto estão sendo completados, mas até onde se sabe não têm sido construídas plantas em escala plena. Acerca do processo Paques Thiopaq de remoção de sulfato, pode-se dizer que este é um processo biológico, no qual o sulfato é convertido em enxofre elementar. O processo consiste de dois processos biológicos que têm lugar em biorreatores separados. Primeiramente, o sulfato é convertido a sulfeto; em seguida, o sulfeto é convertido a enxofre. Este enxofre pode ser reciclado para a produção de ácido sulfúrico.

[024] Devido à produção de alcalinidade durante a conversão de sulfeto a enxofre, pode-se obter a neutralização afluenta pela recirculação desta corrente, eliminando a necessidade de adicionar grandes quantidades de produtos químicos alcalinos. Diversas plantas de remoção de sulfato em escala estão corretamente em operação. Por exemplo, na planta de produção de fibra sintética da empresa Akzo Nobel, em Emmen (Holanda), águas residuárias como sulfato tem sido tratadas pelo processo Thiopaq desde 1995.

[025] Esta instalação em escala plena foi projetada para tratar $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de águas residuárias contendo $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato. Cerca de 75% do sulfato é convertido a enxofre elementar, efetivamente. A empresa Paques possui também instalado um sistema de tratamento de água subterrâneas, baseado na redução de sulfato e oxidação de sulfeto combinados, na refinaria de zinco Budelco (The Netherlands), para remoção de sulfato, zinco e cádmio. O sistema está operando desde 1992, tratando uma vazão de $5000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Mais de 99% do zinco e cádmio é removido. Tanto os sulfetos metálicos, como enxofres elementares são retornados para a fundição. Os metais são recuperados e o enxofre é convertido em ácido sulfúrico. O reator redutor de sulfato é um sistema UASB (reator de manta de lodo). Presente, na mesma refinaria, um reator "gás-lift" de 500 m^3 está em operação para fins de redução de sulfato de zinco a sulfeto de zinco, o qual pode ser retornado a fundição. O hidrogênio é o doador de elétrons para redução do sulfato utilizado. Este processo substituiu o método convencional de dosagem de cal, que conduz à formação de grandes quantidades de resíduos (jarosita).

[026] Acerca de outro interessante desenvolvimento denominado reator RFLR (Reverse Fluidized Loop Reactor), realizado no Laboratório regional de Pesquisas em Trivandrum, Índia. Este sistema foi testado para oxidação biológica do enxofre, mas pode também, ser usado para o tratamento de despejos contendo sulfatos metálicos, sendo baseado na retenção de biomassa

por meio da formação de biofilmes sobre material suporte flutuante. Este tipo de reator parece-se com reator “gás-lift”. Neste sistema, entretanto, as águas entram pelo topo e deixam o reator na parte inferior. Quando o lodo flota, precipitados de sulfetos metálicos em deposição podem ser descarregados facilmente no efluente.

[027] Como alternativa aos sistemas ou reatores biológicos anaeróbios de fluxo contínuo, o reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR- Anaerobic Sequencing Batch Reactor) é uma opção disponível para tratamento de efluentes industriais. No ASBR o processo biológico é realizado em uma única unidade, em uma sequência operacional (batelada) que compreende quatro etapas distintas para o tratamento: (i) alimentação: entrada do líquido a ser tratado, (ii) reação: contato, por meio de alguma forma de agitação (agitador ou bomba), entre o líquido admitido e a massa de microrganismos presente (biomassa), (iii) sedimentação: decantação do líquido tratado e sedimentação da massa de microrganismos e (iv) descarte: saída do líquido tratado. A duração da batelada ou ciclo é o somatório do tempo de enchimento, reação, sedimentação e descarte. Os ciclos podem ser repetidos indefinidamente, desde que a duração do ciclo total forneça o tempo necessário para realização da sequência de operação.

[028] Este reator vem sendo estudado de forma efetiva, no tratamento de águas residuárias, desde 1991, por grupos de pesquisadores da Universidade Estadual de Iowa (EUA) e da Universidade de Ottawa (Canadá) em escala de laboratório e, no Brasil, por grupos da Escola de Engenharia de São Carlos (USP), da Escola de Engenharia do Instituto Mauá de Tecnologia. Nessas instituições brasileiras, os projetos de pesquisa têm enfoque no estudo de otimização do reator tipo ASBR e de novas implementações neste tipo de configuração, para que a aplicação do sistema operado em batelada sequencial em escala plena se torne viável, bem como o uso no tratamento de águas

residuárias em geral, tornando-se assim, mais uma opção viável.

[029] Contudo, esses reatores apresentam o inconveniente de necessitarem de manutenção e quantidade de biomassa (microrganismos) suficientemente alta.

[030] A proposta de implementações ou melhorias nos reatores ASBR visa resolver os problemas operacionais identificados nos vários trabalhos realizados em escala de laboratório. Uma alternativa que parece promissora é a utilização de biomassa imobilizada em suportes inertes, ou seja, os microrganismos aderidos ao meio suporte. O uso de suportes inertes resulta em maior retenção de microrganismos no reator, o que evita sua saída no efluente tratado. Possibilita ainda, a eliminação da fase operacional de sedimentação, podendo reduzir o tempo total do ciclo. Nesse contexto, inicialmente foi proposta a configuração de reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada utilizando cubos de espuma de poliuretano denominado de ASBBR (Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor), sendo esta unidade em escala de laboratório.

[031] É, pois objetivo da presente invenção prover o processo para tratamento biológico de redução de sulfato por meio do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais na presença de suportes inertes, e que apresente disponibilidade em grandes quantidades, baixo custo, fácil disposição, que seja mecanicamente e biologicamente estável (sem efeito tóxico) e que possua baixa perda de carga (menor consumo de energia para agitação).

[032] Outro objetivo da presente invenção é prover o tratamento biológico de redução de sulfato utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada em suportes inertes, mais especificamente o carvão mineral (antracito), no interior da unidade para aderência dessa biomassa. O uso de tal estratégia faz com que ocorra a eliminação da fase de sedimentação, já que toda biomassa praticamente

encontra-se aderida.

[033] Outro objetivo da presente invenção é prover o tratamento biológico de redução de sulfato utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e carvão mineral como meio suporte que alie tecnologia com materiais e produtos nacionais visando o baixo custo de tratamento por unidade de sulfato.

[034] Outro objetivo da presente invenção é prover o tratamento biológico de redução de sulfato utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e carvão mineral como meio suporte para os microrganismos redutores de sulfato (biomassa), bem como o etanol como doador de elétrons ou fonte de matéria orgânica (esgoto sanitário) para a efetiva redução do sulfato presente a sulfeto, e com recirculação de líquido durante a fase reacional.

[035] Outro objetivo da presente invenção é prover o tratamento biológico de redução de sulfato utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e carvão mineral como meio suporte que permita o tratamento de concentrações de sulfato até 5 g.L^{-1} e carga de $3,0 \text{ kgSO}_4^{-2}$ /ciclo ou batelada, conforme a disponibilidade de doador de elétrons para o processo de respiração do sulfato e fonte externa de carbono.

[036] Esses e outros objetivos e vantagens da presente invenção, são alcançados especificamente, pelo fenômeno de aderência dos microrganismos em material suporte que depende das propriedades físico-químicas da superfície do suporte (porosidade, área superficial, rugosidade do material e distribuição do tamanho dos poros), pois essas propriedades conferem capacidade de retenção de microrganismos. As superfícies porosas e rugosas são mais propícias que as lisas, além do tamanho e do número de poros influenciarem na formação da biomassa. A superfície dos materiais inertes é o local utilizado preferencialmente pelos microrganismos no desenvolvimento de suas atividades metabólicas. A população de microrganismos aderidos apresenta maior atividade metabólica do

que os que ficam em suspensão.

[037] A seguir a presente invenção será descrita com referência na única Figura 1 anexada, na qual é representado um fluxograma do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais.

[038] Conforme exposto a aplicação de processo biológico traz consequências benéficas tanto para quem trabalha no tratamento, como para a indústria, pela redução dos custos operacionais, como mão de obra e o advindo da compra de produtos para precipitação. Destaca-se ainda, a diminuição da quantidade de resíduo a ser enviada para aterros.

[039] Neste contexto, foi projetado o reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte para tratamento de efluentes gerados com alta concentração de sulfato. Logicamente, este efluente com elevadas concentrações de sulfato precisa ser diluído a fim de permitir a viabilidade do processo biológico anaeróbio. Para evitar a salinidade excessiva optou-se pela diluição em esgoto sanitário, como fonte de carbono ou matéria orgânica para a redução de sulfato. Quando esta fonte tornou-se insuficiente para a redução completa do sulfato, optou-se ainda pela adição de etanol. Com isso, neste reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte atingiu excelentes eficiências de remoção de sulfato e com valores médios de 84 a 92%.

[040] Na Figura 1 está apresentado o esquema de operação do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte. O ciclo de operação corresponde ao tempo das fases de enchimento, reação com agitação por recirculação de líquido e de descarte, onde todo líquido tratado é descarregado com baixa concentração de sulfato.

[041] O tratamento biológico de redução de sulfato, ora proposto apresenta quatro etapas principais:

[042] 1) Tanque de alimentação: Tanque agitado para mistura de esgoto

sanitário, efluente industrial com sulfato e etanol para complemento como fonte de matéria orgânica para a redução do sulfato. O volume atingido no tanque corresponde ao volume a ser tratado pelo reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte a cada ciclo (0,6 m³ ou 600 litros).

[043] 2) Sistema de recirculação: Composto de bomba centrífuga (1/2CV) para recirculação de líquido de forma ascendente no interior do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte. A tubulação de "by-pass" permite o controle de vazão de recirculação a ser aplicada na unidade. O sistema de recirculação, também, funciona como sistema de alimentação do reator no início do ciclo de operação. Portanto, quando o reator estiver carregado o líquido no interior do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte começa a ser recirculado por 46 horas.

[044] 3) Biogás: Encaminha-se o biogás para outra unidade de tratamento.

[045] 4) Dreno: Tem função de evitar o transbordamento do reator. O excesso se houver, tem como destino o próprio tanque de alimentação. O efluente final tem destino unidade subsequente.

[046] Neste contexto, para o tratamento de sulfato utilizou-se no reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais de volume total de 1,2 m³ e com meio suporte composto de carvão mineral (40-80mm de diâmetro) para tratamento de água residuária do processo de sulfonação de óleos vegetais contendo altas concentrações de sulfato (28.700 mgSO₄²⁻¹). A massa de carvão mineral necessária para a composição do leito foi de aproximadamente 500 kg.

[047] O tipo de agitação utilizada foi recirculação de líquido por meio de bomba centrífuga. Na tubulação de sucção da bomba estava interligada a tubulação de alimentação do reator e por um tubo perfurado inserido no interior

na base do leito de carvão da unidade fez-se a distribuição ascendente de líquido. O volume destinado ao head-space foi de $0,2 \text{ m}^3$, sendo que o nível de líquido na parte superior do reator ocupou metade deste volume ($0,1 \text{ m}^3$). O intuito foi manter a tubulação de recirculação sempre cheia ou afogada (sucção da bomba). Portanto, o volume líquido total por batelada seria de $0,6 \text{ m}^3$ ($0,5 \text{ m}^3$ -volume líquido + $0,1 \text{ m}^3$ -head-space).

[048] Na alimentação do reator as concentrações aplicadas foram de aproximadamente 250, 500, 1000, 2000 e $3000 \text{ mgSO}_4^{-2}.\text{l}^{-1}$ para o total de 92 bateladas. O tempo do ciclo total de operação do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais foi dividido nas etapas de alimentação de 1 hora, reação com recirculação do líquido com 46 h e descarte de 1 h perfazendo 48 horas.

[049] Para o crescimento dos microrganismos sobre o material suporte do reator, antes de ser alimentado com água contendo sulfato, deve ser alimentado com massa microrganismos proveniente de outro sistema anaeróbio por no mínimo de 10 dias e mantido sob recirculação via bomba centrífuga. Dessa forma, os microrganismos presentes irão colonizar o material suporte, aderindo à superfície, formando um biofilme. Esses organismos serão os responsáveis pela redução do sulfato a sulfeto. O etanol foi utilizado na alimentação como doador de elétrons e fonte de matéria orgânica, após o esgoto sanitário não conseguir prover o sistema para obtenção de altas reduções de sulfato.

[050] O sulfeto pode, posteriormente, ser parcialmente oxidado a enxofre elementar por um processo complementar e dessa forma, ser reciclado na cadeia produtiva ou utilizado na agricultura.

[051] Os resultados de desempenho para cada concentração de sulfato aplicada foram comparados para avaliação do potencial de redução de sulfato. Na Tabela 1 são apresentados os resultados na forma de médias para cada concentração.

Concentrações Aplicadas	250 mg/L		500 mg/L		1000 mg/L		2000 mg/L		3000 mg/L	
Alimentação e Descarte	Afluen te	Eflue nte	Aflue nte	Efluent e	Aflue nte	Eflue nte	Afluent e	Eflue nte	Aflue nte	Eflue nte
Sulfato (mg/L)	256 ± 26	21 ± 20	500 ± 50	84 ± 74	1081 ± 121	122 ± 115	2158 ± 240	259 ± 400	3123 ± 228	476 ± 279
Redução de sulfato (%)		92		84		89		87		85

[052] 1. Dados construtivos do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte:

[053] Material: Fibra de vidro ou outro material não corrosivo.

[054] Altura (L): 2,4 metros

[055] Diâmetro (D): 0,8 metros

[056] Relação L/D: 3 podendo variar de 2 a 5 para o projeto do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte.

[057] Material suporte: Carvão mineral (antracito) com granulometria na faixa de 40 a 80 mm de diâmetro (valor aproximado). As amostras de carvão têm granulometria variável. A massa de carvão ser utilizada como material suporte ou de recheio, com esta faixa de granulometria, pode ser dada pela taxa de 500kg/volume de reator (m^3). No caso do reator estudado, no volume de reator de $1,2 m^3$ colocou-se 500 kg de carvão mineral. Esta taxa pode ser aplicada para escalas maiores. Por exemplo, para um reator de $20 m^3$ seriam necessárias 10 toneladas de carvão mineral. Como dado de projeto esta taxa citada corresponde aproximadamente na porosidade de leito de 50 %. Grosseiramente, a porosidade do leito significa o quanto de espaço vazio existe entre os carvões e por onde o líquido passa (50% carvão e 50 % líquido).

[058] Distribuição de líquido no fundo do reator anaeróbio

operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte:

Antes de colocar o carvão no reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte montou-se no fundo do reator uma cruzeta de tubos de PVC de 1" perfurada (diâmetro dos furos 10 mm).

[059] Tanque de alimentação: Deve possuir volume apropriado para corresponder ao volume a ser tratado pelo reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais. Precisa de instalação de sistema de agitação para mistura. Dependendo da concentração de sulfato deverá ser diluída neste tanque.

[060] 2. Dados operacionais do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte:

[061] Tempo de ciclo: 48 horas – (1 hora de enchimento, 46 horas de reação e 1 hora de descarte).

[062] Dependendo da concentração de sulfato aplicada o tempo de ciclo pode ser reduzido, implicando na realização de mais ciclos inferiores a 48 horas, aumentando a capacidade de tratamento do sistema. As eficiências obtidas em termos de redução de sulfato (em torno de 84 a 92 %) podem ser expressas em função das faixas de aplicação e tempo de ciclo. Estes dados estão embasados nos resultados experimentais obtidos no reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte.

[063] Assim temos:

Até 1000 mgSO_4^{-2} /L - ciclos de 12 horas

De 1000 a 2000 mgSO_4^{-2} /L - ciclos de 24 horas

De 2000 a 3000 - mgSO_4^{-2} /L - ciclos de 34 horas

De 3000 a 5000 mgSO_4^{-2} /L - ciclos de 48 horas

[064] Em termos de carga de sulfato aplicada por ciclo ou por volume de reator (volume tratado por ciclo x concentração de sulfato):

Até 0,6 kg/ciclo - ciclos de 12 horas

De 0,6 a 1,2 kg/ciclo - ciclos de 24 horas

De 1,2 a 1,8 kg/ciclo – ciclos de 34 horas

De 1,8 a 3,0 kg/ciclo – ciclos de 48 horas

[065] Recirculação de líquido na fase de reação: Este dado está diretamente relacionado com a velocidade ascensional aplicada ao leito de carvão. A velocidade é calculada pela expressão: vazão (bomba)/ porosidade do leito x área da seção do reator, assim temos:

Até 1000 $\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L}$ - ciclos de 12 horas – velocidade ascensional de 10 metros/hora

De 1000 a 2000 $\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L}$ - ciclos de 24 horas - velocidade ascensional de 12 metros/hora

De 2000 a 3000 $\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L}$ - ciclos de 34 horas - velocidade ascensional de 15 metros/hora

De 3000 a 5000 $\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L}$ - ciclos de 48 horas - velocidade ascensional de 20 metros/hora

[066] Com estas velocidades de aplicação pode-se calcular a vazão necessária para outros reatores do tipo reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte em escala maior, mas dentro da faixa de relações L/D (altura/diâmetro).

[067] Consumo de etanol: O consumo de etanol é específico para este tipo de unidade de tratamento. Deve obedecer a relação em termos de concentração Etanol/Sulfato em torno de 1,2. Esta relação está baseada nos resultados experimentais obtidos. Salienta-se que o etanol utilizado é o mesmo comprado em postos de gasolina.

Reivindicações

1- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", caracterizado pelo fato de reduzir o íon sulfato por via biológica por meio de microrganismos anaeróbios redutores aderidos ao meio suporte dispostos dentro de uma unidade reacional, dito meio suporte inerte sendo preferencialmente preenchido com carvão mineral (antracito) com granulometria de 40 a 80 mm de diâmetro; sendo a quantidade de massa de carvão a ser utilizada como material suporte ou de recheio dada pela taxa de 500kg/volume de reator (m^3), garantindo a manutenção dos organismos no sistema por meio de aderência física, sendo dito processo biológico de redução de sulfato operado em bateladas sequenciais e o etanol sendo adicionado ao processo junto com esgoto sanitário, promovendo a efetiva redução do sulfato a sulfeto, dito processo apresenta recirculação de líquido durante a fase reacional.

2- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da superfície dos materiais inertes ser o local utilizado preferencialmente pelos microrganismos no desenvolvimento de suas atividades metabólicas, onde dita população de microrganismos aderidos apresenta melhor atividade metabólica.

3- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que para o crescimento dos microrganismos sobre o material suporte do reator, antes de ser alimentado com água contendo sulfato, deve ser alimentado com massa

microrganismos proveniente de outro sistema anaeróbio por no mínimo de 10 dias e mantido sob recirculação via bomba centrífuga.

4- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dito tratamento biológico ser realizado por meio de quatro etapas principais: i) enchimento do tanque de alimentação com a carga a ser tratada, ii) reação com agitação de líquido e de descarte pelo sistema de recirculação; iii) transporte do biogás gerado e iv) interrupção do processo por meio de dreno.

5- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do tanque de alimentação corresponder ao tanque agitador para mistura de esgoto sanitário, efluente industrial com sulfato e etanol para complemento do tratamento do sulfato; o volume atingido no tanque corresponder ao volume a ser tratado pelo reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte a cada ciclo.

6- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do sistema de recirculação ser composto de: i) bomba centrífuga (1/2CV) para recirculação de líquido de forma ascendente no interior do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais e com carvão mineral como meio suporte e ii) tubulação de "by-pass", que permite o controle de vazão de recirculação a ser aplicada na unidade, dito sistema de recirculação, também, funciona como sistema de

alimentação do reator no início do ciclo de operação.

7- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de ser o biogás encaminhado para outra unidade de tratamento.

8- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do dreno evitar o transbordamento do reator, possibilitando que quando houver excesso este se destine ao próprio tanque de alimentação.

9- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reator ser fabricado em material não corrosivo, preferencialmente em fibra de vidro, ter relação altura/diâmetro (L/D) variando de 2 a 5.

10- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do tempo de ciclo ser de 48 horas, descrito por 1 hora de enchimento, 46 horas de reação e 1 hora de descarte.

11- "PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do consumo de etanol

ser específico para este tipo de unidade de tratamento, com relação em termos de concentração de Etanol/Sulfato próxima de 1,2.

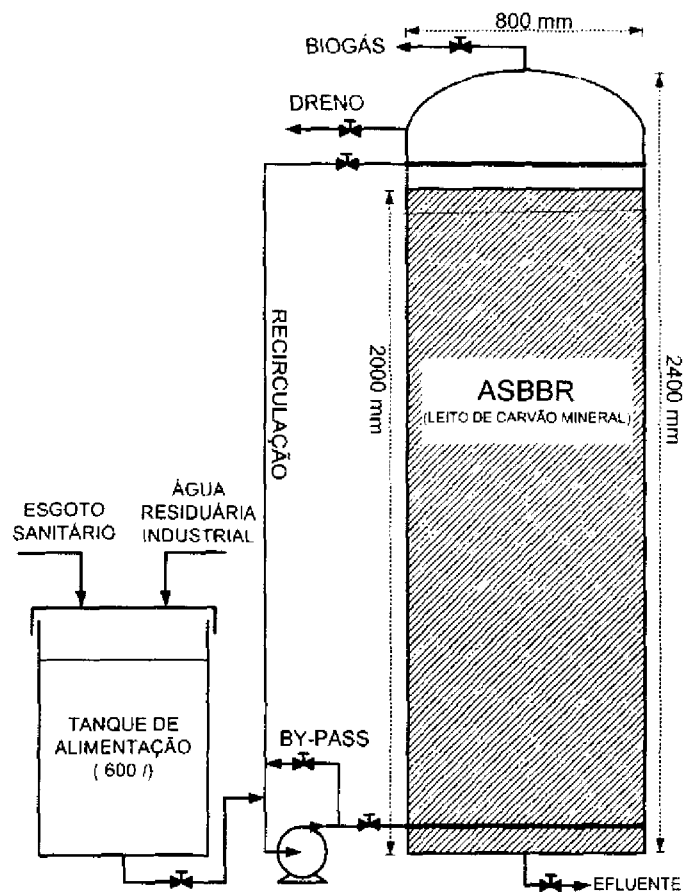


FIGURA 1

Resumo

“PROCESSO PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE REDUÇÃO DE SULFATO UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS E CARVÃO MINERAL COMO MEIO SUPORTE”, compreendido pelo fato de remover o íon sulfato por via biológica por meio de microrganismos anaeróbios redutores aderidos ao meio suporte dispostos dentro de uma unidade reacional, dito meio suporte inerte sendo preferencialmente preenchido com carvão mineral garantindo a manutenção dos organismos no sistema por meio de aderência física, dito processo biológico de sulfato é operado em bateladas sequenciais e o esgoto sanitário juntamente com etanol são adicionados ao processo promovendo a efetiva redução do sulfato a sulfeto, dito processo apresenta recirculação de líquido durante a fase reacional.