

3.07.02 - Engenharia Sanitária / Tratamentos de Águas de Abastecimento e Residuárias.

REMEDIÇÃO DE ÁGUAS FLUVIAIS DA BACIA CARBONÍFERA DE SANTA CATARINA, VISANDO SEU USO, POR TRATAMENTO COM BIOPOLÍMEROS

Talita Thomaz^{1*}, María Ángeles Lobo-Recio², Flávio Rubens Lapolli³, Alex Célio Sant'Ana¹, Jaqueline da Silva¹

1. Estudante de IC da Graduação em Engenharia de Energia da UFSC
2. ARA-UFSC – Departamento de Energia e Sustentabilidade / Orientadora
3. CTC-UFSC – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

Resumo:

A drenagem ácida mineral (DAM) é reconhecida como um dos mais graves problemas ambientais que envolvem a indústria da mineração. A região sul de Santa Catarina, que possui a atividade carbonífera como uma das principais fontes de desenvolvimento econômico, depara-se com seus recursos hídricos seriamente afetados. O presente estudo tem por objetivo o tratamento de água fluvial impactada por DAM em um dispositivo piloto por meio da utilização de casca de siri, um biomaterial rico em quitina, adsorvente de metais, e em carbonato de cálcio, que diminui a acidez. As águas coletadas para o estudo foram as do Rio Sangão em Criciúma-SC, fortemente impactado por DAM.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, alcançando-se valores de pH e concentrações de alumínio e ferro aceitáveis para o reuso da água para fins não potáveis. Testes toxicológicos mostraram a não toxicidade do efluente tratado, indicando seu potencial para ser utilizado na irrigação dos abundantes campos de arroz da região.

Palavras-chave: Drenagem ácida mineral; bioissorção; casca de siri.

Apoio financeiro: CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSC.

Introdução:

A utilização do carvão para fins energéticos se consolidou em meados do século XVIII em decorrência da Revolução Industrial. Nos dias de hoje, a geração de energia a partir da indústria carbonífera atribui segurança ao sistema elétrico brasileiro, visto que não depende de fatores climáticos. Por outro lado, a utilização do carvão resulta em sérios impactos ambientais para os cursos de água que se situam perto dos locais de sua extração, sendo o mais devastador a drenagem ácida mineral (DAM), efluente extremamente

ácido e com elevada concentração de metais poluentes.

O local de aproveitamento do carvão em Santa Catarina é a Bacia Carbonífera Catarinense, localizada ao sul do estado. A atual situação da mesma é dramática, encontrando-se com grande parte de seus cursos hídricos impactados pela DAM. A elevada concentração de metais nas águas, principalmente, ferro, manganês, alumínio, cobre, cádmio e zinco, pode resultar em bioacumulação nos tecidos das plantas, com os consequentes efeitos fitotóxicos (GEREMIAS et al., 2008).

O tratamento mais comum desse efluente é realizado com cal, visando elevar o pH e precipitar os metais como hidróxidos. Porém o tratamento é oneroso e produz grandes quantidades de lodo tóxico. Tratamentos alternativos baseados na utilização de biopolímeros adsorventes de metais estão sendo pesquisados por nosso grupo de pesquisa. Dentre eles, a quitina demonstrou ser um excelente adsorvente de íons metálicos, especialmente em condições fortemente ácidas. A casca de siri, rejeito da indústria de crustáceos, de fácil obtenção na região em questão e que possui em sua composição quitina e carbonato de cálcio, tornou-se o biomaterial em estudo para o tratamento da DAM.

Dessa forma, tem-se como objetivo geral monitorar as águas fluviais da Bacia Carbonífera de Santa Catarina e estabelecer as bases para a obtenção de água de reuso para fins não potáveis a partir das águas dos rios da região poluídos por DAM, por meio de um tratamento que utiliza a casca de siri como biomaterial para a remoção dos metais e diminuição da acidez das águas. Pretende-se uma futura implantação da tecnologia em escala real, preservando assim os mananciais de água de qualidade para uso potável.

Metodologia:

O material adsorvente utilizado para os ensaios foi a casca de siri, por possuir quitina e carbonato de cálcio (CaCO_3) em sua

composição. Primeiramente, o biomaterial foi lavado com água corrente, objetivando eliminar o máximo de matéria orgânica e impurezas; então a casca de siri foi colocada em uma estufa, onde permaneceu por 72 horas, a 100°C nas 48 horas iniciais e a 50°C nas últimas 24 horas. Por fim, a casca foi pulverizada e peneirada para aumentar a superfície de contato durante o processo de remoção de metais (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016).

O período de coleta de monitoramento das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina foi de Abril de 2015 até Abril de 2016. Para o estudo foram analisados três pontos estrategicamente selecionados. As coordenadas dos três pontos são: latitude 28° 44'32,75" S (Ponto 1) e longitude 49° 29'0,93" O, latitude 28° 45'48,28" S (Ponto 2) longitude 49° 25'56,36" O e latitude 28° 50'42,94" S longitude 49° 27'23,11" O (Ponto 3).

Embasados na metodologia desenvolvida previamente com casca de camarão pelo grupo de pesquisa (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016), os experimentos cinéticos foram efetuados com diferentes tempos de contato dentro de uma faixa de 0 a 24 horas, utilizando em todos os ensaios 10 g.L⁻¹ de casca de siri. As amostras de água com o biomaterial foram agitadas com rotação constante a temperatura ambiente. Após estes procedimentos, as amostras foram filtradas e, em seguida, o valor final de pH e concentrações totais de metais (alumínio, ferro e manganês) foram medidos. As concentrações de íons metálicos foram determinadas por fotocolorimetria em um espectrofotômetro HACH DR/4000U usando os métodos Aluminom, 1,10-fenantrolina e oxidação de periodato para a determinação de alumínio, ferro e manganês, respectivamente.

Os estudos toxicológicos foram realizados com água contaminada coletada no Rio Sangão em Criciúma – SC e com a mesma após tratamentos paralelos com cascas de camarão e siri. Foram realizados os seguintes ensaios: 1) Análise de toxicidade aguda em organismos de *Artemia sp.*; 2) Análise de toxicidade crônica utilizando-se *Allium Cepa* L. (cebola) e *Latuca Sativa* (alface) (DEFAVERI et al., 2009).

Foi projetado um dispositivo piloto, capaz de operar em regime de batelada, composto por um tanque cilíndrico giratório com capacidade volumétrica fixa de 40L, um eixo central de rotação com velocidade controlada e um suporte na parte superior, com hastes de diferentes comprimentos na direção vertical, que possui preso em suas extremidades inferiores pequenos sacos que contêm a quantidade pré-determinada do material

bioadsorvente. Após o tempo de tratamento, a água é enviada para um tanque de pós-tratamento (sedimentação) e, seguidamente, se necessário, para um sistema de remoção de hidróxidos metálicos (filtração). Após este tanque, a água tratada é estocada em um tanque de armazenamento.

Resultados e Discussão:

A caracterização das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina (SC) está expressa na Tabela 1, na qual se apresentam as análises da água dos três pontos de coleta: rio Mãe Luzia (Ponto 1), rio Sangão (Ponto 2) e outro ponto localizado no rio Mãe Luzia, porém este situado a jusante da junção dos dois rios citados anteriormente (Ponto 3).

Tabela 1: Monitoramento das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina.

| abr/15 | | | | |
|---------|------|-----------|-----------|-----------|
| | pH | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) |
| Ponto 1 | 4,10 | 0,90 | 0,40 | 0,50 |
| Ponto 2 | 3,20 | 13,00 | 22,60 | 1,30 |
| Ponto 3 | 3,40 | 3,80 | 1,30 | 0,60 |
| set/15 | | | | |
| Ponto 1 | 3,04 | 4,30 | 0,60 | 1,10 |
| Ponto 2 | 3,05 | 23,50 | 45,40 | 2,20 |
| Ponto 3 | 3,01 | 7,00 | 0,74 | 1,30 |
| out/15 | | | | |
| Ponto 1 | 4,24 | 0,80 | 1,05 | 0,60 |
| Ponto 2 | 3,13 | 14,00 | 17,30 | 1,20 |
| Ponto 3 | 3,49 | 3,10 | 0,77 | 0,90 |
| abr/16 | | | | |
| Ponto 1 | 3,30 | 3,40 | 0,11 | 1,60 |
| Ponto 2 | 3,02 | 25,00 | 7,00 | 2,70 |
| Ponto 3 | 3,10 | 8,10 | 0,26 | 2,30 |

Analisando os resultados na Tabela 1 é possível perceber que as águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina são impactadas fortemente pela DAM proveniente da atividade carbonífera, fator que torna o pH baixo com altas concentrações de metais poluentes. Dentre os pontos analisados, o Rio Sangão (Ponto 2) apresentou as maiores concentrações de metais e maior acidez. Pode ser também apreciado que a qualidade das águas do rio Mãe Luzia piora após a desembocadura do rio Sangão.

O ponto escolhido para a realização do estudo foi o Rio Sangão (Ponto 2), o qual se apresentou mais poluído e, portanto, com maior necessidade de tratamento. A coleta foi efetuada no dia 04 de abril de 2016. Os resultados do experimento cinético estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados do experimento cinético referentes à remoção da acidez e metais.

| Tempo | pH | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) |
|----------|------|-----------|-----------|-----------|
| 0 min | 3,02 | 26,00 | 0,60 | 2,70 |
| 15 min | 4,13 | 19,00 | 0,50 | 2,20 |
| 30 min | 4,42 | 16,00 | 0,40 | 2,20 |
| 60 min | 4,51 | 9,50 | 0,20 | 2,20 |
| 120 min | 4,94 | 0,90 | 0,20 | 2,20 |
| 300 min | 5,38 | 0,70 | 0,20 | 2,20 |
| 600 min | 6,68 | 0,50 | 0,20 | 1,00 |
| 1440 min | 7,92 | 0,50 | 0,11 | 0,80 |

A concentração inicial de ferro selecionada para a análise está baixa quando comparada com as demais amostras ao longo do ano, pois o período entre a coleta e análise foi de alguns dias, sendo que neste período de armazenagem houve precipitação de hidróxidos de ferro.

De acordo com a Tabela 2, realizaram-se experimentos com tempo de agitação entre 0 e 24 horas, resultando numa considerável diminuição da concentração de alumínio, ferro e manganês. Além disso, houve um aumento significativo do pH. Ao final dos testes verificou-se que o alumínio e o manganês precisam de maior tempo de contato ou de maiores dosagens de sorvente para suas concentrações se enquadrarem dentro dos valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos pela regulamentação, enquanto que o ferro teve valores enquadrados nos das águas para reuso não potável, estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005 (VMP: 0,2 mg Al/L, 5 mg Fe/L e 0,5 mg Mn/L).

De forma geral, e ainda de acordo com a Tabela 2, observa-se que o alumínio é removido de forma mais rápida e eficaz (98% de remoção após 10h de tratamento), fato justificado pela sua maior afinidade com a casca de siri, enquanto que o ferro apresentou uma redução não tão significativa (81,7% de remoção após 24h) e, por fim, o manganês demonstrou dificuldade de remoção (70,4% de remoção após 24h de tratamento).

Dado que o projeto visa o reuso não potável da água tratada, principalmente para irrigação de campos de arroz, muito abundantes na região, e que a exposição a metais como ferro, alumínio e manganês pode provocar efeitos fitotóxicos nas plantas, o estudo toxicológico torna-se fundamental. Os dados a seguir são referentes às análises da coleta do mês de outubro de 2015.

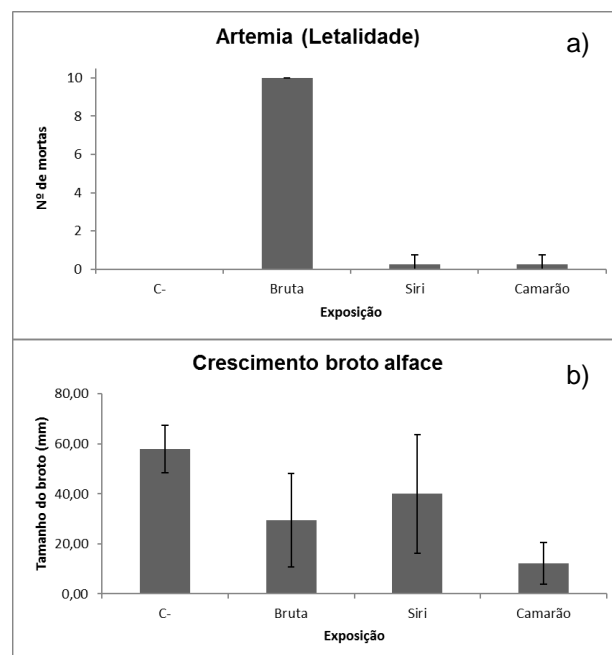


Figura 1: Gráficos de toxicidade para artemia (Fig. 1a) e alface (Fig. 1b).

A letalidade média dos *microcrustáceos artemia* sp. não sofreu alteração significativa durante o tempo de exposição ao tratamento com a casca do camarão e casca de siri. Na água bruta (tempo zero) pôde-se observar a letalidade total das artemias e no controle negativo (água mineral) não houve nenhuma letalidade (Figura 1a).

Pode-se observar na Figura 1b uma redução do crescimento dos brotos de alface quando comparados ao controle negativo (água mineral), especialmente no tratamento com casca de camarão. O fato de a água tratada com casca de camarão inibir mais intensamente o crescimento dos brotos que a própria água do rio Sangão é tentativamente atribuído à presença de algum conservante adicionado ao camarão. Quando observamos os resultados do crescimento de brotos expostos ao tratamento com casca de siri, é possível perceber que o mesmo foi mais efetivo, atingindo-se tamanhos semelhantes aos dos brotos tratados com água mineral.

O dispositivo piloto encontra-se em funcionamento e em fase de testes (Figura 2).

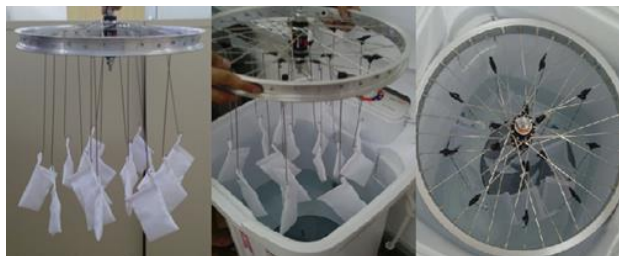


Figura 2: Montagem do dispositivo.

Os testes iniciais foram realizados com 30L de água impactada por DAM por batelada, que foi trocada a cada 10h, com o uso de 300g de casca de siri distribuídos igualmente em 15 sacos. A água tratada foi analisada em tempos de contato intermediários (2h – 10h).

Tabela 3: Resultados obtidos a partir do tratamento com o dispositivo.

| Tempo | pH | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) |
|--------------------------|------|-----------|-----------|-----------|
| 0h | 3,07 | 18,50 | 14,40 | 1,90 |
| Primeira batelada | | | | |
| 2h | 6,41 | 0,20 | 2,40 | 1,20 |
| 5h | 7,36 | 0,30 | 0,24 | 0,60 |
| 8h | 7,55 | 0,60 | 0,24 | 0,60 |
| 10h | 7,66 | 0,40 | 0,35 | 0,80 |
| Terceira batelada | | | | |
| 2h | 7,78 | 0,10 | 1,85 | 1,50 |
| 5h | 7,85 | 0,10 | 0,22 | 1,20 |
| 8h | 8,00 | 0,30 | 0,63 | 1,20 |
| 10h | 8,13 | 0,20 | 0,09 | 1,00 |

Conforme mostrado na Tabela 3, os resultados obtidos foram satisfatórios, alcançando-se nas três primeiras bateladas valores de pH e concentrações de alumínio e ferro aceitáveis para o reuso da água para fins não potáveis, segundo os valores estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005 (0,2 mg Al/L, 5 mg Fe/L e 0,5 mg Mn/L). O manganês, metal de maior dificuldade de remoção, necessita de tratamentos posteriores para apresentar a concentração dentro do limite recomendável.

Conclusões:

Em vista dos resultados apresentados, pode-se concluir que a casca de siri age de maneira eficiente no que diz respeito à diminuição da acidez e à remoção de metais presentes em águas impactadas pela drenagem ácida mineral.

A caracterização das águas da bacia carbonífera de Santa Catarina aponta que a região sofre com a DAM e que a água fluvial precisa de tratamento para ser utilizada para fins não potáveis.

Os experimentos cinéticos e os ensaios efetuados com o dispositivo piloto

demonstraram que a casca de siri foi capaz de reduzir as concentrações de alumínio e ferro a níveis aceitáveis para o reuso de água para fins não potáveis. Em contraste, o manganês apresentou maior dificuldade de remoção e conseqüentemente, requer etapas posteriores de tratamento para se adequar aos limites estabelecidos pelo CONAMA. Porém, e a diferença da casca de camarão, anteriormente estudada, não foi observada desagregação da casca de siri nem liberação do manganês após longos períodos de agitação mecânica. Além disso, o estudo toxicológico demonstrou que o tratamento com casca de siri produz uma água tratada menos tóxica que com casca de camarão. Estes fatos nos levaram a escolher a casca de siri para os experimentos no dispositivo piloto.

A construção da máquina e os testes iniciais executados em batelada foram de grande contribuição, pois mostraram o potencial da utilização desta tecnologia de tratamento em grande escala, principalmente em regiões fortemente impactadas por drenagem ácida mineral. Experimentos adicionais são necessários para aperfeiçoar o procedimento experimental no dispositivo piloto.

Referências bibliográficas

DEFAVERI, T.M., SILVEIRA, F.Z., BORTOLOTO, T., et al. **Evaluation of Acid Mine Drainage Treatment Using *Artemia sp.* And *Allium cepa L.* as Bioindicator of Toxicity and Genotoxicity.** 26th National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation Local: American Society of Mining and Reclamation, p. 283-301, 2009.

Brasil, Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. 2005. Resolução 357, de 17 de Março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**

GEREMIAS, R., LAUS, R., MACAN, J.M., et al. **Use of coal mining waste for the removal of acidity and metal ions Al (III), Fe (III) and Mn (II) in acid mine drainage.** Environmental Technology. Londres. v. 29, p. 863 – 869, 2008.

NÚÑEZ GÓMEZ, D., NAGEL HASSEMER, M.E., RUBENS LAPOLLI, F., et al. **Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral.** Polímeros, v.26, p. 1-7, 2016.