

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**GABRIELA FREITAS SAMPAIO**

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA ÁCIDA PROVENIENTE DE MINA  
UTILIZANDO SORO DE LEITE COMO DOADOR DE ELÉTRONS**

Poços de Caldas/MG  
2015

**GABRIELA FREITAS SAMPAIO**

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA ÁCIDA PROVENIENTE DE MINA  
UTILIZANDO SORO DE LEITE COMO DOADOR DE ELÉTRONS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL campus Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de águas residuárias

**Orientadora:** Giselle Patricia Sancinetti.

**Coorientadora:** Renata Piacentini Rodriguez

S192t Sampaio, Gabriela Freitas.

Tratamento de água residuária ácida proveniente de mina utilizando soro de leite como doador de elétrons / Gabriela Freitas Sampaio. – Poços de Caldas, 2015.

74 f. -

Orientadora: Giselle Patricia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.  
Bibliografia.

1. Minas – Drenagem. 2. Tratamento anaeróbio. 3. Soro do leite.  
I. Sancinetti, Giselle Patricia. II. Título.

CDD: 628.16832

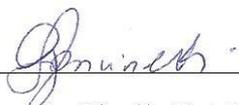
**GABRIELA FREITAS SAMPAIO**

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA ÁCIDA PROVENIENTE DE  
MINA UTILIZANDO SORO DE LEITE COMO DOADOR DE  
ELÉTRONS**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

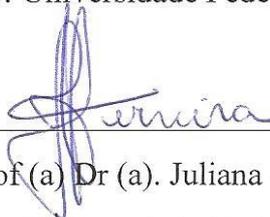
Aprovada em: 27 de julho de 2015.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.



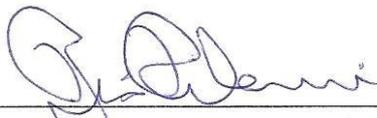
Prof (a) Dr (a). Giselle Patrícia Sancinetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL



Prof (a) Dr (a). Juliana de Souza Ferreira

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof (a) Dr (a). Rogers Ribeiro

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

## AGRADECIMENTOS

---

Como disse Clarice Lispector: “A felicidade aparece para aqueles que reconhecem a importância das pessoas que passam em nossas vidas”, e acredito, portanto, que ao longo de nossas vidas nos deparamos com inúmeras situações, onde nos superamos, nos conhecemos e nos encontramos, e, a cada vitória, a cada objetivo alcançado, a cada dificuldade superada, diferentes pessoas ganham importância e marcam de inúmeras formas esse caminho percorrido, é importante que admitamos que sem elas esse percurso se torna mais penoso e, dependendo do caso, seja impossível de ocorrer.

Durante o período do mestrado várias pessoas cruzaram meu caminho. Professores e mestres, colegas de laboratório, técnicos e funcionários da universidade, amigos e familiares, e gostaria de agradecer a todos os que contribuíram direta ou indireta na realização deste projeto.

Entretanto, algumas delas se tornaram imprescindíveis para essa conquista. Gostaria de agradecer especialmente:

A minha orientadora e coorientadora, Giselle e Renata, pela dedicação ao longo de todo período de árduo trabalho. Com certeza tentarei me espelhar, ao longo de toda minha vida e de toda minha carreira nos exemplos que adquiri com elas ao longo do mestrado.

Aos meus familiares, em especial, meu irmão e meu pai, pelo incentivo, não só no mestrado, mas ao longo de toda a minha vida.

Aos meus amigos mais próximos, que sempre estiveram presentes, em especial a Cli, pela amizade e ajuda, fico feliz por termos mantido a amizade mesmo depois do período no lab.

Agradeço também a Fapemig que disponibilizou a verba para realização das pesquisas e a UNIFAL pela oportunidade.

*“Que nada nos defina, que nada nos sujeite. Que a liberdade seja a nossa própria substância, já que viver é ser livre”.*

***Simone de Beauvoir***

## RESUMO

---

As atividades mineiras apresentam grande importância econômica e social, porém acarretam diversos problemas ambientais, sendo um dos mais severos a Drenagem Ácida de Mina (DAM). A DAM provém da oxidação de minerais sulfetados, principalmente a pirita, que quando são expostos à água e oxigênio geram um efluente com elevada acidez, altos teores de sulfato e metais pesados. Os métodos químicos empregados para o tratamento da DAM apresentam elevado custo operacional, o que torna o tratamento biológico anaeróbico uma alternativa tecnicamente viável para seu tratamento. Esse processo consiste na redução de sulfato para sulfeto de hidrogênio, acarretando no aumento do pH e precipitação dos metais pesados. Para que essa redução ocorra as bactérias redutoras de sulfato (BRS), necessitam de uma fonte de carbono que pode ser substratos simples, como etanol e hidrogênio. Porém, compostos complexos podem ser hidrolisados e fermentados por outras bactérias antes de sua utilização. Um dos compostos com potencial para esse fim é o soro de leite. O soro de leite pode ser comercializado como alimento pra animais e fertilizantes, no entanto, parte desse subproduto se perde no efluente das indústrias de laticínios. No presente estudo foi utilizado um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) para tratamento da DAM utilizando soro de leite como fonte de carbono, simulando um efluente real. Operando em um total de 300 dias, a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e o TDH empregados foram de 1,0 e 24 horas, respectivamente. O reator operou por 139 dias com a condição inicial de operação para concentração de 500 mg.l<sup>-1</sup> de sulfato e DQO, sendo obtida eficiência média de remoção de DQO de (84±7) % e de sulfato de (38±14) %. Na segunda fase de operação, que ocorreu ao longo de 91 dias, as concentrações foram aumentadas para 1000 mg.l<sup>-1</sup>, sendo os resultados obtidos de (74±5) % de remoção de DQO e (74±9) % de sulfato. Com um novo aumento da concentração, a eficiência do sistema diminuiu, na nova condição 1500 mg.l<sup>-1</sup> de sulfato e DQO foram inseridos no sistema, sendo operada ao longo de 53 dias foi obtido uma eficiência de remoção de (68±4) % e (63±7) % de DQO e sulfato, respectivamente. O aumento das concentrações de DQO e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> proporcionou melhores taxas de remoção, de acordo com o ajuste cinético, de ambos os compostos. Com adição dos metais, 100 mg.l<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>; 20 mg.l<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>; 5 mg.l<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, o reator voltou a responder positivamente, essa condição foi operada por 15 dias, e atingiu-se (79±7) % e (71±2) % de remoção de DQO e sulfato, respectivamente, com remoção de Fe, Cu e Zn de 99%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Drenagem Ácida de Minas (DAM), reator UASB, tratamento anaeróbico, soro de leite.

## ABSTRACT

---

Mining activities have great economic and social importance, but lead to many environmental problems, one of the most severe the Acid Mine Drainage (AMD). The AMD comes from the oxidation of sulphide minerals, particularly pyrite, which when exposed to water and oxygen generate an effluent with high acidity, high sulfate levels and heavy metals. The chemical methods employed for the treatment of AMD have high operational costs, which makes the anaerobic biological treatment an alternative technically feasible of treatment. This process consists of sulfate reduction to hydrogen sulphide, resulting in an increase of pH and precipitation of heavy metals. For this occurs the reduced sulfate reducing bacteria (SRB), require a carbon source which may be simple substrates, such as ethanol and hydrogen. However, complex compounds can be hydrolyzed and fermented by other bacteria before their use. One of the compounds with potential for this purpose is the cheese whey. The cheese whey can be marketed as food for animals and fertilizers, however, part of this by-product is lost in the effluent from the dairy industries. In the present study, an UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) was used for the treatment of AMD using cheese whey as carbon source, simulating a real effluent. Operating in a total of 300 days, the ratio COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HRT applied were 1 and 24 hours, respectively. The reactor operated by 139 days with the initial operating condition for concentration of 500 mg.l<sup>-1</sup> sulfate and COD, being obtained average efficiency of COD removal (84±7) % and sulfate removal (38±14) %. In the second phase of operation, which occurred over 91 days, the concentrations were increased to 1000 mg.l<sup>-1</sup>, and the results were (74±5) % of COD and (9 ± 74) % of sulfate removal. A further increase in concentration, decreased system efficiency, in new condition 1500 mg l<sup>-1</sup> sulfate and COD were entered into the system, being operated over 53 days. It was obtained a removal efficiency of (68±4) % and (63±7)% of COD and sulfate, respectively. The increase in COD and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations gave better removal rates, according to the kinetic adjustment, of both compounds. With addition of the metals, Fe<sup>2+</sup> 100 mg.l<sup>-1</sup>; 20 mg.l<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; 5 mg.l<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>, the reactor answered positively. This condition was run for 15 days and was reached (79±7)% and (71±2)% removal of COD and sulfate respectively, with Fe removal, Cu and Zn of about 99%.

**KEYWORDS:** Acid mine draining (AMD), UASB reactor, anaerobic treatment, cheese whey.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

Figura	3.1	- Evolução da produção mineral brasileira	14
Figura	3.2	- Geração de DAM	17
Figura	3.3	- Rotas de oxidação da pirita	18
Figura	3.4	- Etapas do processo anaeróbio	27
Figura	3.5	- Fatores que interferem na eficiência dos reatores	29
Figura	3.6	- Desenho esquemático do UASB	33
Figura	3.7	- Solubilidade das espécies de enxofre em função do pH	37
Figura	3.8	- Concentração de metais solúveis em função do pH	37
Figura	4.1	- Reator utilizado na execução do projeto	40
Figura	4.2	- Esquema do reator com as principais medidas	41
Figura	5.1	- Concentração de sulfato do afluente e efluente do reator em função do tempo de operação.	46
Figura	5.2	- Percentual de remoção sulfato (%) em função do tempo de operação.	46
Figura	5.3	- Concentração de DQO do afluente e efluente do reator em função do tempo de operação.	47
Figura	5.4	- Percentual de remoção de DQO (%) em função do tempo de operação.	48
Figura	5.5	- Relação entre a concentração de sulfato removida e alimentada	52
Figura	5.6	- pH em função do tempo de operação.	53
Figura	5.7	- Concentração de sulfeto no efluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) em função do tempo de operação.	54
Figura	5.8	- Alcalinidade e ácidos voláteis totais no efluente (AVT) em função do tempo de operação	56
Figura	5.9	- Concentração de ferro do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.	58
Figura	5.10	- Concentração de zinco do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.	59
Figura	5.11	- Concentração de cobre do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.	59
Figura	5.12	- Ajustes dos perfis cinéticos em função da remoção de sulfato realizados no final de cada condição.	63
Figura	5.13	- Ajustes dos perfis cinéticos em função da remoção de DQO realizados no final de cada condição.	65

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 3.1	- IDH de municípios e estados brasileiros	15
Tabela 3.2	- Principais minerais com sulfetos associados	17
Tabela 3.3	- Caracterização da composição química da DAM ao redor do mundo	21
Tabela 3.4	- Principais efeitos de alguns metais pesados à saúde humana	22
Tabela 3.5	- Principais efeitos de alguns metais pesados à saúde das plantas	23
Tabela 3.6	- Técnicas de controle de origem	25
Tabela 3.7	- Características operacionais de estudos que utilizaram reatores UASB no tratamento da DAM	35
Tabela 4.1	- Composição da DAM artificial.	42
Tabela 4.2	- Condições de Operação	43
Tabela 5.1	- Médias de remoção de sulfato e DQO.	48
Tabela 5.2	- Condições com melhores eficiências dos estudos que utilizaram UASB no tratamento da DAM	50
Tabela 5.3	- Médias do pH do efluente.	53
Tabela 5.4	- Concentrações de sulfeto ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	55
Tabela 5.5	- Médias das concentrações de alcalinidade e AVT	57
Tabela 5.6	- Relação de consumo $\text{DQO/SO}_4^{2-}$ .	61
Tabela 5.7	- Parâmetros cinéticos obtidos utilizando sulfato como substrato principal.	63
Tabela 5.8	- Parâmetros cinéticos obtidos utilizando DQO como substrato principal.	65

## SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2.</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1.</b>	<b>Impactos da mineração .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.</b>	<b>Drenagem ácida de minas .....</b>	<b>16</b>
3.2.1.	<i>Geração.....</i>	16
3.2.1.	<i>Efeitos da DAM nos seres vivos.....</i>	20
3.2.3.	<i>Controle de origem e migração da DAM .....</i>	24
<b>3.3.</b>	<b>Biorreatores sulfetogênicos .....</b>	<b>26</b>
3.3.1.	<i>Fontes de Carbono .....</i>	30
3.3.1.1.	<i>Soro de Leite.....</i>	31
3.3.2.	<i>Concentração de sulfato .....</i>	31
3.3.3.	<i>Configuração dos reatores - Reator de manta de lodo .....</i>	32
<b>3.4.</b>	<b>Precipitação de Metais .....</b>	<b>34</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1.</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>39</b>
4.1.1.	<i>Reator de Manta de Lodo .....</i>	39
4.1.2.	<i>Inóculo.....</i>	39
4.1.3.	<i>Água Residuária.....</i>	41
<b>4.2.</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>42</b>
4.2.1.	<i>Condições de Operação do Reator .....</i>	42
4.2.2.	<i>Operação do reator .....</i>	43
4.2.3.	<i>Análises físico-químicas .....</i>	43
4.2.4.	<i>Ajuste cinético .....</i>	44
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>5.1.</b>	<b>Eficiência de remoção de <math>SO_4^{2-}</math> e DQO .....</b>	<b>45</b>
5.1.1.	<i>Interferência na eficiência de remoção de sulfato e DQO .....</i>	51
<b>5.2.</b>	<b>Ácidos Voláteis Totais, Alcalinidade e pH.....</b>	<b>56</b>
<b>5.3.</b>	<b>Precipitação de Metais .....</b>	<b>58</b>

<b>5.4.</b>	<b>Balço de massa .....</b>	<b>61</b>
<b>5.5.</b>	<b>Cinética do reator .....</b>	<b>62</b>
5.5.1.	<i>Sulfato</i> .....	62
5.5.2.	<i>DQO</i> .....	64
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>ETAPAS FUTURAS.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

# 1 INTRODUÇÃO

---

A mineração é uma atividade essencial ao desenvolvimento humano e traz inúmeros benefícios à população no seu entorno, entretanto resulta em severos impactos ambientais. A Drenagem Ácida de Minas (DAM) ocupa lugar de destaque e está geralmente relacionada à extração de carvão, lignita e de sulfetos polimetálicos ou de metais e minerais radioativos que tenham sulfetos associados.

Os minerais com sulfetos associados presentes nos estéreis de mineração, sendo a pirita o mais comum, são os principais geradores da DAM. Ao serem expostos ao oxigênio e à água, ocorre a liberação do sulfato e dos metais pesados, gerando um efluente com elevada acidez (JOHNSON; HALLBERG, 2005; JOHNSON, 2003). Quando não se empregada o devido tratamento, ao entrar em contato com os corpos d'água, esse efluente pode ocasionar o desaparecimento da vida aquática existente.

Atualmente, para se tratar essas águas de drenagem é comum utilizar métodos físico-químicos: adição de compostos alcalinos, como a cal, que precipitam os metais na forma de hidróxidos metálicos. Porém, tal método é muito dispendioso e apresenta baixa remoção de poluentes, justificando a procura de novos métodos para mitigar esse problema. Dentre os mais eficientes encontra-se o tratamento biológico através das bactérias redutoras de sulfato (BRS).

Nesse processo, os microrganismos utilizam sulfato como acceptor de elétrons e o reduzem a sulfeto. Com a redução, há a geração de alcalinidade, o que resulta no aumento do pH e na precipitação dos metais pesados como sulfetos e carbonatos (KNOBEL; LEWIS, 2002).

Para o crescimento da biomassa, os microrganismos necessitam além de um doador de elétrons, uma fonte de carbono. As BRS podem utilizar diretamente como fonte de carbono substratos simples, como etanol e fontes de energia, como hidrogênio. Portanto, compostos complexos, como proteínas e carboidratos, devem ser hidrolisados e fermentados por outras bactérias antes de sua utilização pelas BRS (KNOBEL; LEWIS, 2002).

O soro de leite possui potencial para ser utilizado como fonte de carbono para as BRS, porém poucos são os estudos realizados (JIMENEZ-RODRIGUEZ et al., 2010; MARTINS et al., 2009).

O soro de leite ou soro de queijo é um subproduto das indústrias de laticínios. Gerado principalmente no processo de produção de queijo, pode ser valorizado através da comercialização na indústria alimentícia, utilizado como alimento para criações de animais e como fertilizante. No entanto, boa parte desse subproduto se perde, seja devido a sua não comercialização ou por perdas no processo, como: lavagem de equipamentos, vazamentos, entre outros, se apresentando em altos níveis na água residual da indústria de laticínios. Em situações onde são descartados de forma incorreta, devido a grande quantidade de nutrientes e matéria orgânica, essa água residual pode causar severos danos ao meio ambiente (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Os sistemas biológicos anaeróbios possuem como uma das vantagens, a capacidade de reduzir compostos sulfatados a sulfeto, aliado a grande capacidade de remoção de carga orgânica. O reator anaeróbio de manta de lodo (UASB, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) é uma tecnologia já estabelecida para aplicação em grande escala. Associar o tratamento de DAM e soro de leite em um mesmo reator proporcionaria remediação para dois grandes problemas ambientais e ainda diminuiria os custos do tratamento.

## 2 OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência de remoção de sulfato, DQO e metais, na remediação de um efluente simulado de Drenagem Ácida de Minas (DAM) e soro de leite, utilizado como fonte de carbono, em um reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB).

### 2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a influência da variação da concentração do sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e de matéria orgânica (DQO) na eficiência do sistema.
- b) Avaliar a eficiência na remoção dos metais: ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn), bem como a interferência destes compostos na remoção de  $\text{SO}_4^{-2}$ .

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A mineração influencia diretamente em três aspectos: na economia do país, na vida social da população e no meio ambiente, contribuindo decisivamente para o bem estar e melhoria da qualidade de vida, já que se encontra entre os setores básicos da economia do Brasil.

O Brasil apresenta um subsolo rico em minérios de relevância mundial e o estado de Minas Gerais se destaca nesse tipo de atividade, em seu território estão mais de 300 minas em operação, 40 das 100 maiores minas do país, além de 67% das minas classe A (com produção superior a 3 milhões t/ano), responsável por aproximadamente 53% da produção brasileira de minerais metálicos e 29% de minérios em geral (IBRAM, 2014).

Em 2012, a mineração representava cerca de 3% a 5% do PIB (Produto Interno Bruto) do país. Dados do IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) demonstram que a produção mineral cresceu cerca de 550% em uma década, de 2001 a 2011, atingindo um ápice de US\$ 53 bilhões em 2011, como pode ser observado na Figura 3.1. Após esse período, o país apresentou um recesso no saldo da balança comercial devido à queda do preço do minério de ferro, que corresponde a cerca de 75% da produção mineral, no entanto a produção de bens minerais ao longo dos anos aumentou (IBRAM, 2015).

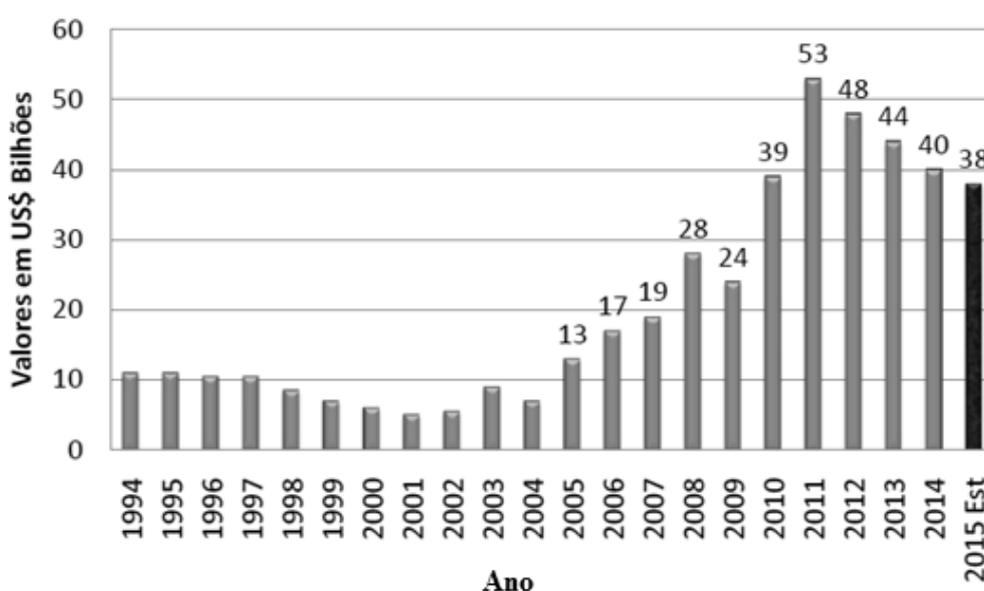


Figura 3.1 - Evolução da produção mineral brasileira.  
Fonte: Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM.

Segundo dados da ONU (Organizações das Nações Unidas), o IDH (Índice de Desenvolvimento Humano) dos municípios onde há mineração é maior que dos respectivos estados, na Tabela 3.1 pode-se observar, por exemplo, o município de Itabira – MG, onde o IDH do estado era de 0,766 enquanto que o do município se encontrava em 0,798. Este fator está relacionado, principalmente, com o aumento da oferta de emprego e renda criada pelas minerações (IBRAM, 2012).

Tabela 3.1- IDH de municípios e estados brasileiros.

<b>MUNICÍPIOS - ESTADOS</b>	<b>IDH DO ESTADO</b>	<b>IDH DO MUNICÍPIO</b>
<b>Itabira - MG</b>	0,766	0,798
<b>Araxá - MG</b>	0,766	0,799
<b>Nova Lima - MG</b>	0,766	0,821
<b>Catalão - GO</b>	0,773	0,818
<b>Cachoeiro de Itapemirim - ES</b>	0,767	0,770
<b>Parauapebas - PA</b>	0,720	0,740
<b>Oriximiná - PA</b>	0,720	0,769
<b>Presidente Figueiredo - AM</b>	0,713	0,742

Fonte: Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM.

Além de afetar substancialmente a economia do país e proporcionar benefícios diretos à população, esse tipo de atividade pode ainda influenciar indiretamente outros setores da economia, no setor secundário: indústrias metalúrgicas, indústrias químicas, indústrias siderúrgicas, entre outros, e no setor terciário: transporte e comércio.

No entanto, apesar do beneficiamento trazido por essa atividade, a mineração é precursora de severos impactos ambientais e sociais.

### **3.1 Impactos da mineração**

Sem uma legislação específica e fiscalização eficaz, até a segunda metade do século passado, as mineradoras não tinham devida preocupação em preservar a saúde

humana e o meio ambiente (NASCIMENTO, 1998). Através de novas medidas adotadas tenta-se promover o desenvolvimento sustentável dessa atividade para diminuir os possíveis danos irreversíveis. Novos estudos vêm sendo desenvolvidos para mitigar e remediar os rejeitos, além da modernização sofrida pela atividade, como: a utilização de novos processos e aplicação de tecnologias modernizadas (RODRIGUEZ, 2010).

As atividades de mineração produzem diversos impactos que podem acarretar em danos irreversíveis. Os principais impactos estão relacionados com: a fauna, flora e solo, causados pela degradação da paisagem; a população, causados por ruídos e vibração acarretados no desmonte de material consolidado; a geração de poluentes do ar, através da emissão de poeira, e, por fim, a contaminação dos recursos hídricos através dos compostos utilizados para o tratamento do minério ou na dissolução de compostos existentes nos rejeitos e estéreis, como por exemplo, a Drenagem Ácida de Minas (DAM).

A geração da DAM está geralmente relacionada à extração de carvão, de lignita, de sulfetos polimetálicos ou de metais e minerais radioativos que tenham sulfetos associados (ALMEIDA, 2005). Um exemplo, em dados mais recentes encontrados dessa mina específica, no planalto de Poços de Caldas, localiza-se uma jazida de extração de urânio. Essa mina que esteve em atividade até 1995, processou cerca de 2.111.920 toneladas de minério, resultando na geração de 44.560.000 m<sup>3</sup> de material estéril (NASCIMENTO, 1998). Faz parte de um cenário ambiental bastante complexo: mina com drenagem ácida e a dissolução de espécies radioativas e metálicas.

## **3.2 Drenagem ácida de minas**

### *3.2.1 Geração*

A DAM é gerada principalmente a partir da exposição de minerais com sulfetos associados, demonstrados na Tabela 3.2, que se tornam instáveis e oxidam na

presença do ar, água e microrganismos (JOHNSON; HALLBERG, 2005; JOHNSON, 2003).

Tabela 3.2 - Principais minerais com sulfetos associados.

MINERAIS QUE CONTEM SULFETOS ASSOCIADOS	FÓRMULA QUÍMICA
Pirita	$\text{FeS}_2$
Marcassita	$\text{FeS}_2$
Pirrotita	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$
Covelita	$\text{CuS}$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Molibdenita	$\text{MoS}_2$
Milerita	$\text{NiS}$
Galena	$\text{PbS}$
Esfalerita	$\text{ZnS}$
Arsenopirita	$\text{FeAsS}$

Fonte: SIMATE; NDLOVU (2014).

As principais bactérias responsáveis pela biolixiviação são: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Metallogenium*, *Acidianus/Sulfolobus spp*, entre outras (SAND et al., 2001). A Figura 3.2 apresenta o esquema de geração da DAM.

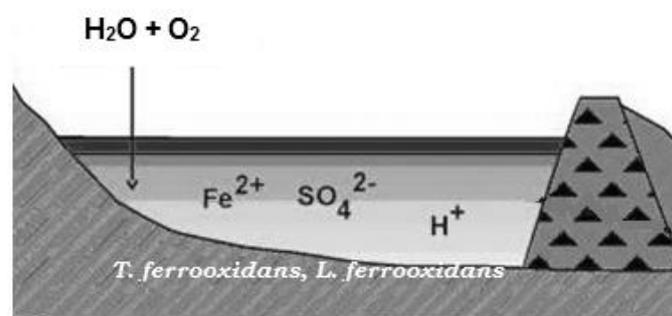


Figura 3.2 – Geração de DAM.

Fonte: Da autora.

O processo de geração da DAM ocorre naturalmente tanto em minas desativadas quanto em operação, bem como em túneis subterrâneos e poços, fossas abertas, pilhas de estéril e de rejeitos (BLOWES et al., 2003). A oxidação resultante gera um efluente com alto teor de ácido sulfúrico, que lhe confere características de elevada acidez, pH baixo, sulfatos e metais pesados dissolvidos, baixa alcalinidade e alta condutividade (HOGSDEN; HARDING, 2012; JOHNSON; HALLBERG, 2005; JOHNSON, 2003).

Sua geração é um complexo de reações químicas, biológicas e eletroquímicas que são influenciadas pelas condições ambientais. A pirita é o sulfeto metálico mais comum (RUIHUA et al., 2011; AKCIL; KOLDAS, 2006; BANKS et al., 1997).

A Figura 3.3 ilustra as rotas de oxidação da pirita que podem ocorrer devido a interações com  $O_2$  e  $Fe^{3+}$ , principalmente. (BLOWES et al., 2003).

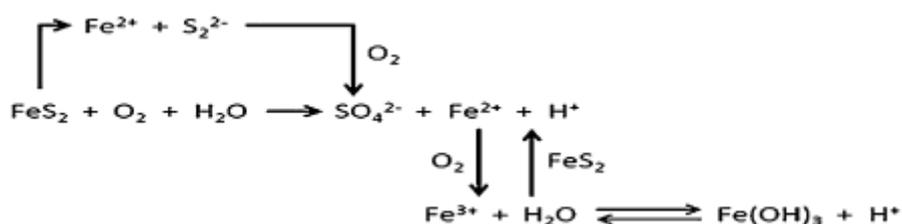
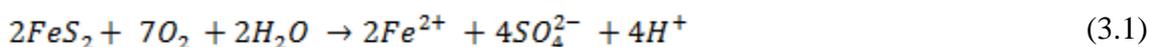


Figura 3.3 - Rotas de oxidação da pirita.

Fonte: SIMATE; NDLOVU (2014).

A Equação (3.1) apresenta primeira reação de oxidação, onde o mineral é decomposto em  $Fe^{2+}$ , sulfato e hidrogênio (AKCIL; KOLDAS, 2006). Suas taxas de oxidação e produção de ácido dependem da composição do mineral, da atividade de algumas bactérias e da disponibilidade de oxigênio e água (LAPAKKO, 2002).



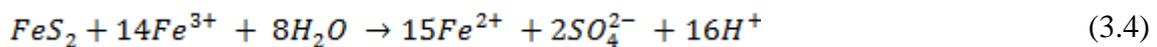
A Equação (3.2) representa a oxidação do íon  $Fe^{2+}$ , que pode ocorrer dependendo da concentração de  $O_2$ , da presença de alguns microrganismos e pH maior que 3,5 (BLOWES et al., 2003). Se não houver níveis suficientes de oxigênio a reação não ocorrerá até que seja atingido o pH de 8,5 (FRIPP et al., 2000).



A Equação (3.3) demonstra que pode haver precipitação do íon  $Fe^{3+}$  na forma de outros minerais, como  $Fe(OH)_3$  ou na forma de jarosita ( $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ ) que ocorre mais raramente, acarretando um decaimento do pH e baixos níveis de  $Fe^{3+}$ , essa reação só ocorrerá entre o pH de 2,3 e 3,5 (BLOWES et al., 2003).



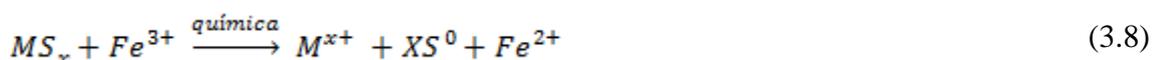
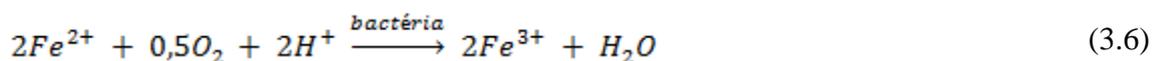
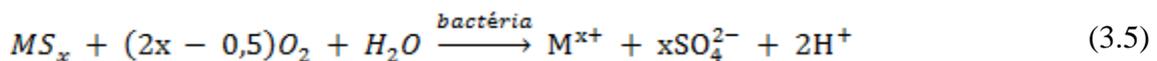
O íon  $Fe^{3+}$  remanescente pode ser usado na oxidação de pirita adicional (Equação 3.4), implicando no decaimento do pH (SIMATE;NDLOVU, 2014).



A reação de oxidação gerada pelo íon  $Fe^{3+}$  pode ser de 10-100 vezes mais rápida em pH abaixo de 3, o que a define como sendo a reação de oxidação dominante (LUTHER, 1987; MOSES et al, 1987; MCKIBBEN; BARNES, 1986).

Quando é gerado o íon  $Fe^{2+}$  da Equação (3.4) o ciclo das reações das Equações (3.2) e (3.3) se amplia, desde que haja concentrações suficientes de oxigênio e pirita. Porém, mesmo na ausência de oxigênio, e oxidação da pirita pelo íon  $Fe^{3+}$  (Equação 3.4) continuará, caracterizando o efluente em altos níveis de íons  $Fe^{2+}$  (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Na presença de algumas bactérias acidófilas, comuns ao ambiente, como a *Thiobacillus ferroxidans*, a velocidade de reação das Equações (3.2) e (3.4) pode aumentar até  $10^9$  vezes (BLOWES et al., 2003) e os mecanismos de oxidação dos sulfetos metálicos também se alteram (FOWLER; HOLMES; CRUNDWELL, 2001), conforme indicados nas equações (3.5) à (3.8).



onde M = metal e x = número inteiro.

A Equação (3.5) assume, primeiramente, que as bactérias agem diretamente no mineral, aderindo à sua superfície, oxidando ferro e enxofre, para liberar íons metálicos. Um segundo mecanismo, indireto, assume que as bactérias em solução de  $\text{Fe}^{2+}$  oxidam para  $\text{Fe}^{3+}$  e o enxofre elementar para sulfato, representado pelas Equações (3.6) e (3.7), respectivamente, para então o  $\text{Fe}^{3+}$  presente ocasionar a biolixiviação do mineral (Equação 3.8). Um terceiro mecanismo, de contato indireto, sugere que essas bactérias se ligam a superfície desse mineral através de exopolímeros (SIMATE; NDLOVU, 2014). As reações ocorrem, então, no interior do biofilme formado (Equações 3.6 e 3.8).

Cada mina possui um potencial único para geração da DAM e a natureza e a dimensão do impacto variam de local para local, bem como os meios viáveis para mitigação do problema (AKCIL; KOLDAS, 2006). A caracterização da composição química de DAM's ao redor do mundo se encontra na Tabela 3.3 e cada um dos componentes químicos na DAM afetam os seres vivos de forma diferenciada, tendo destaque o sulfato e os metais pesados em altas concentrações e o baixo pH.

### 3.2.2 *Efeitos da DAM nos seres vivos*

A DAM, com altos níveis de ácido, sulfato e metais dissolvidos, é tóxica para diferentes formas de vida. Quando essa mistura atinge corpos d'água os contamina, ocasionando a destruição de diversos ecossistemas.

Há pouca informação a respeito dos riscos que a DAM pode causar à saúde humana. No entanto, sabe-se que alguns poluentes de sua composição causam severos danos a saúde dos seres-humanos, animais e plantas (SIMATE; NDLOVU, 2014).

O sulfato confere a água potável gosto amargo e salgado, quando presente em altas concentrações aumenta a salinidade da água. No Brasil, níveis aceitáveis de sulfato para água potável se encontram em  $250 \text{ mg.l}^{-1}$  (CONAMA 357/2005). A ingestão de concentrações superiores ou iguais a  $600 \text{ mg.l}^{-1}$  por seres humanos causam distúrbios no trato gastrointestinal dos seres humanos.

Tabela 3.3 – Caracterização da composição química da DAM ao redor do mundo.

LOCALIZAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg.l <sup>-1</sup> )												
	pH	Fe	Zn	Cu	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cd	As	Al	Mn
RIO TINTO, ESPANHA	2,2	2300	225	109	340	2,6	7,42	10100	9,33	...	...	...	...
MINA FALU, SUÉCIA	2,5	7000	2200	8	3000	800	...	35000	...	1	...	300	200
MINA WALLENBERG, NORUEGA	5,5	140	34	1,45	350	...	...	2900	...	...	...	1,4	13,6
MINA GAMMELGRUVA, NORUEGA	2,4	1200	39	10	210	...	...	6600	...	...	...	260	11,7
YNYSARWED, PAÍS DE GALES	6,2	300	...	...	...	...	...	2000	...	...	...	...	...
WHEAL JANE, INGLATERRA	3,4	250	...	...	...	...	...	400	...	...	...	...	...
HIGHVELD, ÁFRICA DO SUL	1,15- 2,91	250 - 6300	...	...	400 - 2800	400 - 4100	11 - 52,6	6160 - 14900	40 - 160	...	...	...	30 - 240
GRITVLEI, ÁFRICA DO SUL	6,3	190	...	...	...	290	13	2200	...	...	...	...	...
WEST RAND, ÁFRICA DO SUL	2,4	6700	...	...	...	80	...	23000	...	...	...	...	...
KLIPSPRUIT, ÁFRICA DO SUL	2,6	...	...	...	...	1900	...	8100	...	...	...	...	...
MINA IRON SUKE, ZIMBÁBUE	0,52	130000	60	20	6700	270	...	360000	13	4	72	12000	120

(...) – Não disponíveis.

Fonte: OYEKOLA (2008).

Os metais pesados possuem dois aspectos principais que interferem na intensidade de seu impacto à saúde humana. O primeiro está relacionado com a habilidade de esses compostos permanecerem por muito tempo em ecossistemas naturais. Em segundo lugar, confere-se a característica de seu acúmulo em diferentes níveis da cadeia biológica, causando doenças agudas e crônicas.

Metais, como: As, Cd, Pb, Mn, Hg, Zn, Cr e Cu, causam perturbações das funções metabólicas acumulando-se em órgãos vitais e glândulas, como coração, cérebro, ossos, rins, que acarreta uma alteração de seu funcionamento, e ou, inibição da absorção ou substituição de alguns minerais nutricionais importantes, o que dificulta suas funções metabólicas (SINGH et al., 2011). A Tabela 3.4 apresenta os principais efeitos de alguns desses metais a saúde humana.

Tabela 3.4 - Principais efeitos de alguns metais pesados à saúde humana.

<b>METAL PESADO</b>	<b>EFEITOS</b>
<b>Arsênio</b>	Bronquite, dermatite, envenenamento.
<b>Cádmio</b>	Disfunção renal, doença pulmonar, câncer de pulmão, defeitos ósseos, aumento da pressão arterial, danos nos rins, bronquite, câncer de medula óssea, desordem gastrointestinal.
<b>Chumbo</b>	Retardo mental em crianças, atraso no desenvolvimento, encefalopatia infantil fatal, paralisia congênita, surdez neurossensorial, danos ao fígado, rins e sistema gastrointestinal, lesão aguda ou crônica do sistema nervoso, epilepsia.
<b>Manganês</b>	Danos ao sistema nervoso central.
<b>Mercúrio</b>	Danos no sistema nervoso, envenenamento do protoplasma, aborto espontâneo, alterações fisiológicas menores, tremores, gengivite, acrodinia.
<b>Zinco</b>	Dano a membrana nervosa.
<b>Cromo</b>	Danos ao sistema nervoso, fadiga, irritabilidade.
<b>Cobre</b>	Anemia, danos aos rins e fígado, irritação estomacal e no intestino.

Fonte: SIMATE; NDLOVU (2014).

Nas plantas, os metais pesados afetam seu crescimento, pois acarretam no estresse oxidativo, que leva ao dano celular e perturbação da homeostase iônica celular, causando distúrbio na fisiologia e morfologia da planta (GARDEATORRESDEY et al.,

2005). A Tabela 3.5 apresenta as principais consequências da exposição das plantas a alguns metais pesados.

Em ambientes aquáticos, acumulam-se nos seres vivos presentes diretamente pela água e indiretamente através da alimentação. Cádmio, cobre, chumbo e zinco são os metais mais tóxicos à vida aquática. A exposição por curto tempo em altas concentrações desses metais pode acarretar na mortandade da vida ali presente, já a exposição crônica pode ocasionar efeitos não letais, como: atrofia do crescimento, reprodução reduzida, deformidades ou lesões (JIWAN; KALAMDHAD, 2011).

Tabela 3.5 - Principais efeitos de alguns metais pesados à saúde das plantas.

<b>METAL PESADO</b>	<b>EFEITOS</b>
<b>Cádmio</b>	Reduz a germinação das sementes, teor de lipídios e o crescimento das plantas; induz a produção fitoquelatinas.
<b>Chumbo</b>	Reduz a produção de clorofila e o crescimento da planta; aumenta a superóxido dismutase.
<b>Níquel</b>	Reduz a germinação das sementes, acumulação de massa seca, produção de proteína, clorofila e enzimas; aumenta os aminoácidos livres.
<b>Mercúrio</b>	Reduz a atividade fotossintética, absorção de água e as enzimas antioxidantes; acumula fenol e prolina.
<b>Zinco</b>	Reduz a toxicidade de Ni e a germinação das sementes; aumenta o crescimento da planta e a relação ATP/clorofila.
<b>Cromo</b>	Reduz a atividade enzimática, o crescimento da planta; gera danos a membrana, a raiz e causa clorose.
<b>Cobre</b>	Inibe a fotossíntese, o crescimento da planta e o processo reprodutivo; diminui a área superficial do tilacoide.

Fonte: SIMATE; NDLOVU (2014).

Outro fator que impacta severamente na saúde humana, vida vegetal e aquática é o baixo pH da DAM. Os seres humanos são afetados indiretamente por esse fator, que afeta diretamente as plantas e a vida aquática (SCHROCK; VALLAR; WEAVER, 2001).

O pH da água é importante para manter dos ecossistemas aquática, podendo afetar diretamente em funções fisiológicas das espécies aquáticas, incluindo a troca de íons com o ambiente e a respiração. Os principais e mais importantes processos

fisiológicos ocorrem normalmente e naturalmente, nesses ambientes, entre o pH de 6-9 (SIMATE; NDLOVU, 2014).

Devido ao exposto, fica evidente a necessidade de processos que revertam esse processo. Uma remediação para a DAM, então, se torna indispensável.

### 3.2.3 *Controle de origem e migração da DAM*

Ao longo dos anos os efeitos da DAM se evidenciaram e estudos foram empregados para a remediação desse problema - as técnicas de controle de origem buscam processos que atinjam a geração do efluente, já o controle de migração busca seu tratamento (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Sendo o oxigênio e a água dois dos principais precursores da geração da DAM, o controle de origem busca normalmente anular ambos ou um dos reagentes, para assim, tentar eliminar ou minimizar o problema. Uma das opções, por exemplo, seria o bombeamento da água que estivesse em contato com o sulfeto metálico presente nas minas. A Tabela 3.6 apresenta algumas técnicas de controle de origem empregadas para prevenir ou minimizar a DAM.

No entanto, evitar a geração da DAM é extremamente difícil. As técnicas são ineficientes devido à possibilidade de outras reações de oxidação, sem a presença do oxigênio e da água. Portanto os processos de controle de migração seriam a escolha mais adequada para amenizar o impacto (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

As técnicas de migração são divididas em duas categorias: Tratamento abiótico e biótico. Os processos abióticos incluem: osmose reversa, evaporação, permuta iônica, separação magnética e adição de produtos químicos.

Tabela 3.6 - Técnicas de controle de origem.

<b>MEDIDA DE CONTROLE</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>Controle de migração da água</b>	A água é interceptada e desviada de forma que não passe nos resíduos com potencial para formação da DAM.
<b>Inundação / selagem de minas subterrâneas</b>	Minas são seladas para evitar a infiltração de água e ar.
<b>Armazenagem submarina de rejeitos da mineração</b>	O estoque de rejeitos com enxofre sob a água proporciona menor taxa de geração da DAM devido a baixa solubilidade e taxa de difusão do oxigênio através da água.
<b>Armazenagem de rejeitos em terra em aterro de resíduos selado</b>	Coberturas secas, cápsulas e selos (incorporando uma camada orgânica) utilizados para isolar ou encapsular resíduos limitando assim o acesso de oxigênio ou água, ou ambos.
<b>Mistura de resíduos minerais</b>	Misturando minerais que tenham a capacidade de consumir o ácido produzido.
<b>Aplicação de surfactantes</b>	Utilização de surfactantes bactericidas.
<b>Revestimentos dos rejeitos</b>	O revestimento envolve a lixiviação de resíduos com uma solução de fosfato e peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio oxida a porção de superfície de pirita e libera óxido de ferro, acarretando na precipitação com fosfato e criando um revestimento passivo na superfície.

Fonte: SIMATE; NDLOVU (2014).

Um dos tratamentos abióticos amplamente utilizados promove a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaO}$ . Nesse processo os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  através da aeração, enquanto que o composto adicionado reage para aumentar o pH e precipitar os metais na forma de hidróxidos e carbonatos. Os hidróxidos formados são suscetíveis as variações do pH, tornando-os menos estáveis que outras formas de precipitado, como os sulfetos. Além disso, essa precipitação produz grandes volumes de gesso contaminado, havendo a necessidade de uma disposição correta, o que acarreta custos adicionais ao processo (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

Por exemplo, em Caldas - MG está localizada a primeira Unidade de Tratamento de Minério (UTM) do Brasil, onde além da lavra foi e ainda é realizado o tratamento

dos rejeitos da mineração do urânio. Dados mais recentes encontrados estimam que, entre os anos 2002-2004, foram gastos cerca de 2710 toneladas/ano de cal, o que gerou um custo de cerca de R\$1.117.681,00/ano (ALMEIDA, 2005).

O tratamento biológico consiste na utilização de micro-organismos que geram alcalinidade, como as bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou ferro-redutoras, que pode ocorrer “*in situ*” ou “*ex situ*”.

*In situ*, tem-se o exemplo das áreas alagadas e as barreiras reativas permeáveis, que são tecnologias duráveis, limpas e baratas, no entanto nem sempre são aplicáveis devido à baixa eficiência do sistema. As tecnologias *ex situ*, que consistem na utilização de biorreatores possuem melhor desempenho na remoção dos poluentes (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

### 3.3 Biorreatores sulfetogênicos

Os biorreatores anaeróbios se apropriam da atividade das BRS, que reduzem o sulfato presente a sulfeto ( $S^{2-}$ ), utilizando uma fonte de carbono ou  $H_2$  para a manutenção do crescimento microbiológico, esse processo é realizado por um grupo de micro-organismos anaeróbios estritos, compostos por bactérias e arqueias (MUYZER; STAMS, 2008).

O processo anaeróbio é composto por basicamente 4 ou 5 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese, e na presença de sulfato, a sulfetogênese (CHENICHARO, 1997). O esquema exposto na Figura 3.4 demonstra essas etapas.

A hidrólise é responsável pela quebra de compostos orgânicos complexos em moléculas menores, tais como: aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa. Esta etapa ocorre através de enzimas secretadas pelos microrganismos (CHENICHARO, 1997).

Na acidogênese, os compostos gerados na etapa anterior são quebrados em ácidos de cadeias curtas, que na acetogênese, serão decompostos em acetato e hidrogênio (CHENICHARO, 1997).

Em seguida ocorre a metanogênese e a sulfetogênese simultaneamente, visto que há a competição entre esses microrganismos de nichos diferentes pelo mesmo substrato, dependendo da concentração de sulfato e matéria orgânica uma delas prevalece (CHENICHARO, 1997). Um consórcio microbiano variado é necessário para que haja a degradação dos compostos presentes, que será influenciado pela fonte de matéria orgânica utilizada.

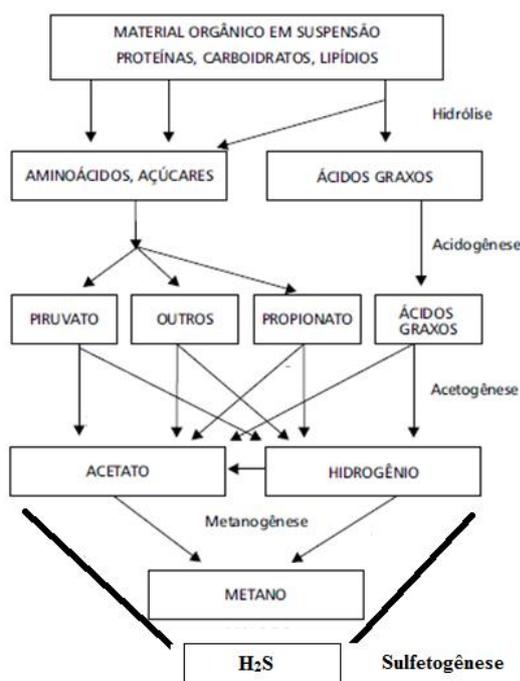
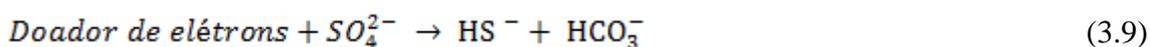


Figura 3.4 – Etapas do processo anaeróbico.  
Fonte: Adaptado de CHENICHARO (1997).

A sulfetogênese consiste na utilização do sulfato como acceptor de elétrons e na precipitação dos metais pesados na forma de sulfetos metálicos, há a geração de bicarbonato, que contribui para a neutralização da acidez e conseqüente elevação do pH (JIMÉNEZ-RODRIGUEZ et al., 2009). As Equações (3.9) à (3.11) ilustram esse processo (DRURY, 1999).



Onde M= íons metálicos

Várias são as vantagens desse processo biológico em relação a outras tecnologias, entre elas estão: maior eficiência na precipitação metais e remoção de sulfato; maior estabilidade dos sulfetos metálicos gerados com relação aos hidróxidos metálicos do tratamento convencional; o possível controle do pH para precipitação de diferentes metais, de acordo com o interesse comercial a partir do lodo (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Para alta eficiência do sistema há a necessidade de uma elevada concentração celular, a preferência por espécies que consigam promover a oxidação completa da matéria orgânica, uma colaboração entre as espécies do consórcio microbiológico para adquirir fontes de elétrons e energia, e por fim a predominância das BRS no sistema. Alguns fatores operacionais e da composição do efluente interferem na biota do sistema, alterando assim, sua eficiência (HAO et al., 2014). Tais fatores são apresentados na Figura 3.5.

Alguns elementos traços devem estar presentes, como Fe, Cu, Zn, Co, Mo e Ni, que se encarregam do transporte de elétrons, além de fazerem parte da composição de algumas proteínas e enzimas como as metaloenzimas que participam da reação redox (BISWAS, 2009; BRIDGE; WHITE; GADD, 1999). Em contrapartida, se alguns desses compostos e/ou outros metais estiverem em altas concentrações haverá interferência ou até inibição total da atividade das BRS. A concentração ótima de alguns metais e seu nível de toxicidade em ordem crescente, são:  $\text{Cu} < 4 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Cd} < 11 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Ni} < 13 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Zn} < 16,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Cr} < 35 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{Pb} < 80 \text{ mg.l}^{-1}$  (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007; NAZ et al., 2005; UTGIKAR et al., 2001).

O pH baixo requer um maior gasto de energia para algumas BRS, devido à alta taxa de difusão de prótons, que tem de ser expelidos para fora da célula constantemente. No entanto, algumas BRS acidófilas conseguem se adaptar bem ao baixo pH característico. Além disso, o pH é uma importante variável para a precipitação seletiva dos metais (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

A temperatura de operação afeta a diversidade do reator, bem como controla a atividade e o crescimento dos microrganismos, além de diminuir a solubilidade de alguns componentes que podem ser tóxicos para as BRS, como o  $\text{H}_2\text{S}$ . Para um melhor desenvolvimento das BRS, no geral, a temperatura de operação deve permanecer entre 28-32°C (NEVATALO et al., 2010).

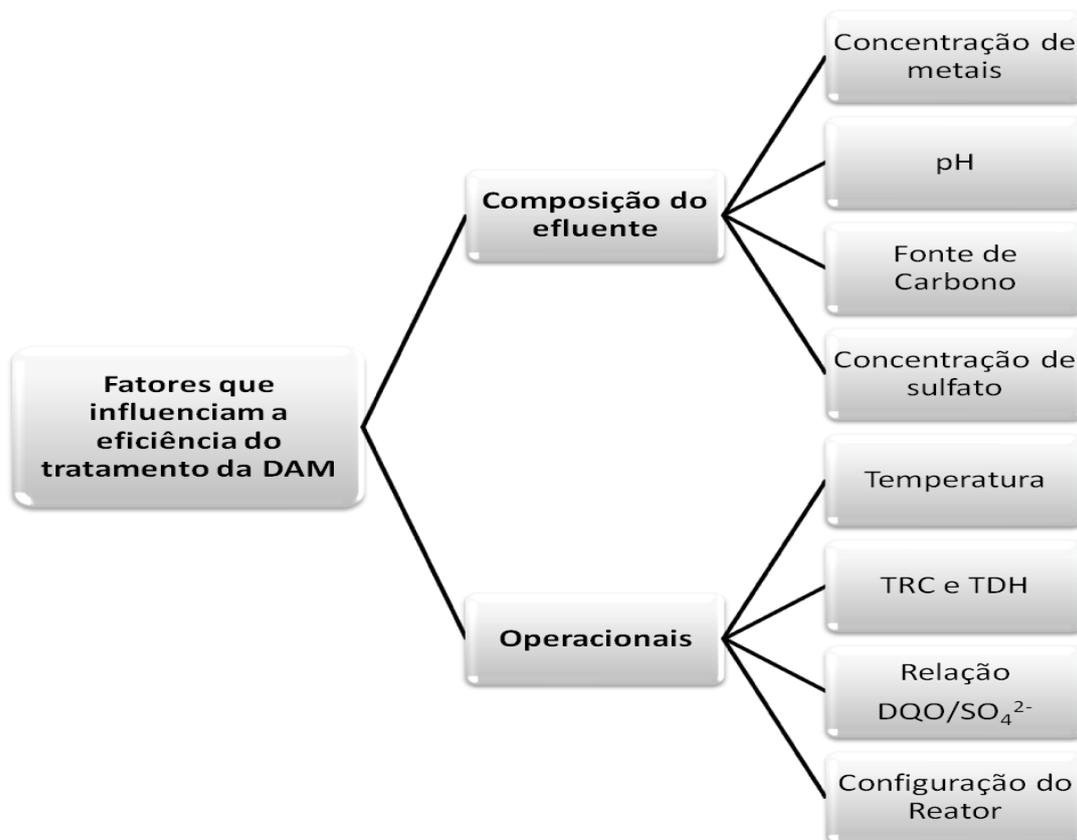


Figura 3.5 - Fatores que interferem na eficiência dos reatores.  
Fonte: Da autora.

A relação  $DQO/SO_4^{2-}$ , que está relacionada na competição por substrato. Segundo a literatura, a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  com melhor eficiência para remoção de DQO seria de 0,6 - 1,2, já para altas taxas de redução do sulfato estaria entre 2,4 e 4,8 (RZECZYCKA; MIERNIK; MARKIEWICZ, 2010).

O Tempo de Residência Celular (TRC) e o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) repercutem principalmente na competição entre as BRS e outros organismos. No geral, para uma ótima atividade das BRS o TDH se encontra entre 20-30h (SIPMA et al., 2007; POLO; BEWTRA; BISWAS, 2006).

Conforme ilustrado na Figura 3.5, os fatores: fonte de carbono, concentração de sulfato e a configuração do reator também são interferentes no processo anaeróbio. Tais fatores foram avaliados neste trabalho, portanto serão discutidos mais detalhadamente a seguir.

### 3.3.1 Fontes de Carbono

As fontes de carbono são essenciais para o processo biológico de redução de sulfato. É comum o baixo teor de matéria orgânica nas drenagens de minas ( $10^{-2}$  mg.l<sup>-1</sup>) (KOLMERT; JOHNSON, 2001), havendo a necessidade de suplementação.

Várias são as fontes de carbono utilizadas pelas BRS, no entanto sua composição implica na diversidade microbiana do reator (HAO et al., 2014). A suplementação de fonte de carbono e ou energia é normalmente realizada, com: hidrogênio, metanol, etanol, acetato, lactato, propionato, butirato, entre outros, conhecidos por serem produtos de fermentação bacteriana anaeróbia (TIWARI; AMETA; SHARMA, 2011). No entanto, muitos outros substratos se mostram efetivos para as BRS, como os compostos orgânicos: vinhaça, soro de leite, lodo de sistemas de tratamento de esgoto e resíduos agrícolas (HAO et al., 2014), além disso alguns desses compostos complexos possuem boa capacidade de absorção de metais, o que pode ser relevante quando os níveis de metais são nocivos aos microrganismos (ZHANG; WANG, 2014). Porém a escolha do doador de elétrons influencia diretamente na eficiência do reator e na diversidade microbiana da biomassa (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007). Outro fator que influencia é a concentração dessas fontes de carbono ou energia, bem como a de sulfato, que impacta na competição entre as BRS e outros microrganismos (CAO et al., 2012).

Fatores como: custo, facilidade de manuseio e de obtenção devem ser considerados para sua escolha, além da influência sobre a eficiência do sistema. Compostos orgânicos complexos possuem menor custo e grande disponibilidade, no entanto, a necessidade da atividade de organismos fermentativos para a quebra das moléculas pode limitar a atividade das BRS (LOGAN et al., 2005). Outra vantagem de sua utilização se trata da problemática ambiental que esse tipo de resíduo pode acarretar ao meio ambiente se não for disposto de forma correta, como é o caso do soro de leite.

O soro de leite é o efluente de maior volume gerado, principalmente, na produção de queijo (RAJESHWARI et al., 2000). Se não tratado, e dispensados diretamente no meio ambiente pode causar: excesso do consumo de oxigênio dos corpos d'água, eutrofização, toxicidade, entre outros problemas ambientais (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012).

### 3.3.1.1 Soro de Leite

São três os tipos de contaminantes da indústria de laticínios: soro de leite primário, soro de leite secundário e água residuária (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012).

O soro de leite primário é originado a partir de alguns produtos lácteos, principalmente queijo. Esse, por sua vez, pode ser utilizado para a produção de outros alimentos lácteos, por exemplo, queijos processados *cottage* ou ricota, agregando valor ao subproduto. Além disso, ambos podem ser comercializados como alimentos para animais e fertilizantes na agricultura, principalmente. No entanto, boa parte desse subproduto se perde, seja devido a sua não comercialização ou por perdas no processo, como: lavagem de equipamentos, vazamentos, entre outros, se apresentando em altos níveis na água residuária da indústria de laticínios. Esse efluente é caracterizado normalmente com alta carga orgânica ( $DQO \approx 0.8 - 77 \text{ g.l}^{-1}$ ) com alta degradabilidade e nutrientes associados ( $N \approx 0.5 - 10.8 \text{ mg.l}^{-1}$  e  $P \approx 6 - 280 \text{ mg.l}^{-1}$ ) (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Poucos são os estudos que utilizaram o soro de leite como substrato para o tratamento da DAM. Jiménez-Rodríguez *et al*, (2010) reportaram a possível utilização de soro como fonte de carbono para as BRS em reator de leito fixo. Os autores obtiveram melhores resultados em um TDH de 8 dias e na relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 2, alcançando valores de 68,1% e 55,4% de remoção de remoção de sulfato e DQO, respectivamente, com geração diária de  $0,27 \text{ l de H}_2\text{S.dia}^{-1}$ .

### 3.3.2 Concentração de sulfato

A concentração de sulfato afeta a cinética das BRS, podendo haver inibição de sua atividade em altas concentrações (HAO et al., 2014).

Poucos são os estudos que avaliaram esse fator. Em estudo mais recente realizado por Oyekola, Hille e Harrison (2010), foi averiguado o efeito da concentração de sulfato em um sistema contínuo alimentado com lactato. Nesse estudo, identificou-se uma ligação entre a estequiometria de reação com a cinética.

Moosa, Nemati e Harrison (2002) avaliaram o efeito da concentração de sulfato na cinética de seu consumo e no crescimento dos microrganismos, em sistema contínuo alimentado com DAM simulando efluente real, inicialmente com glucose, que foi substituída por acetato de sódio. Este estudo indicou que a cinética de crescimento das BRS e a de redução de sulfato são influenciadas pela sua concentração inicial e que concentrações elevadas de sulfato podem melhorar a atividade das BRS conduzindo a maiores velocidades de reação.

### 3.3.3 *Configuração dos reatores - Reator de manta de lodo*

O tipo de reator caracteriza o lodo (crescimento suspenso, biofilme, granular) que influencia na concentração de microrganismos, nas taxas de reação, no pH, entre outros (HAO et al., 2014; SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

Com relação aos reatores anaeróbios de manta de lodo, ou UASB - do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, foram projetados para o tratamento de efluentes industriais, porém sua utilização possui maior aplicabilidade para o tratamento de esgotos domésticos no Brasil e em países tropicais. Várias são as vantagens com relação a outros sistemas, tais como: é um sistema compacto, baixo custo de implantação e de operação, baixa produção de lodo, baixo consumo de energia, satisfatória remoção de DQO e DBO, elevada concentração de microrganismos e boa desidratabilidade do lodo excedente. Em contra partida, entre as desvantagens estão: a possibilidade de emanção de maus odores, baixas capacidades do sistema em tolerar cargas tóxicas e necessidade de um pós-tratamento (CHERNICHARO, 1997).

Os reatores UASB possuem fluxo ascendente (que promove a mistura do sistema juntamente com as bolhas de gás que se formam), leito denso (na forma de grânulos ou flocos), e de elevada atividade (CHERNICHARO, 1997).

Esses sistemas são compostos normalmente por: compartimento de digestão, separador trifásico e compartimento de decantação. Na câmara de digestão, o lodo deposita-se ao fundo do compartimento, devido a sua capacidade de sedimentação, formando o leito do reator. As partículas mais leves e dispersas caracterizam a manta de lodo, e permanecem mais próximas do topo do reator. A estabilização da matéria orgânica ocorre ao longo da câmara de digestão, no entanto o processo é mais intenso onde há maior concentração de biomassa, ou seja, no leito do reator. O separador de gás, localizado abaixo do compartimento de decantação, garante que partículas mais leves não deixem o reator, promovendo um maior TRC desvinculado do TDH (CHERNICHARO, 1997). O desenho esquemático de um reator UASB pode ser visto na Figura 3.6.

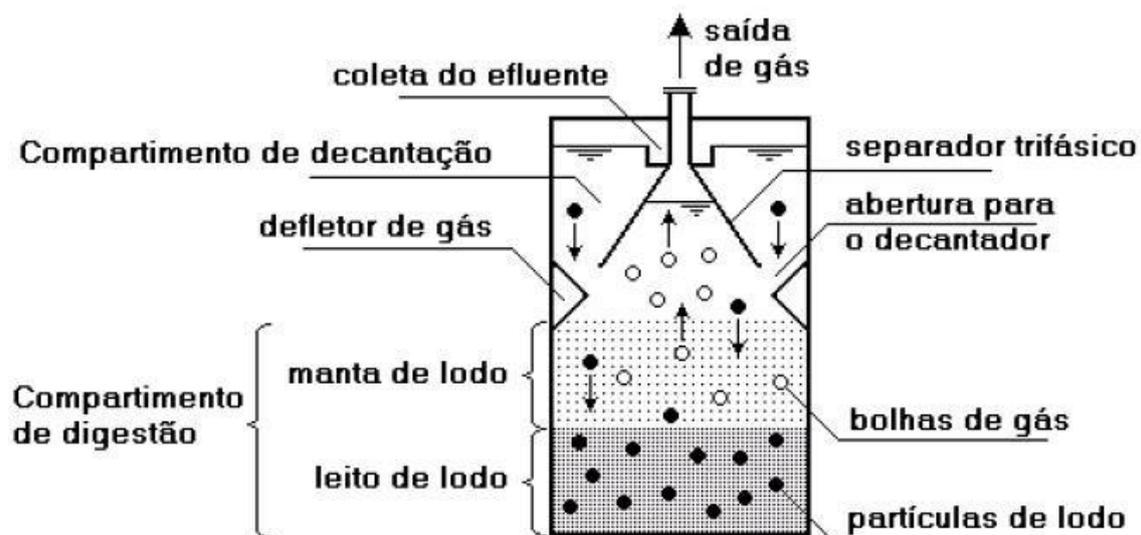


Figura 3.6 - Desenho esquemático do UASB  
Fonte: CHERNICHARO (1997).

No tratamento da DAM, vários tipos e configurações de reatores são estudados, dentre os que apresentam resultados mais satisfatórios estão os estudos que utilizam o UASB. A Tabela 3.7 apresenta estudos que utilizaram esse tipo de reator para o tratamento da DAM, avaliando a remoção de sulfato, DQO e precipitação de metais.

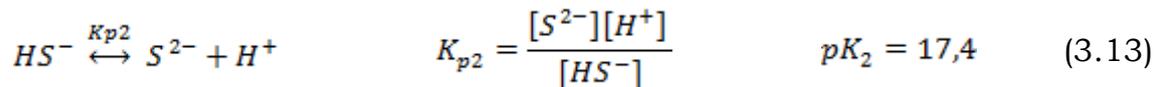
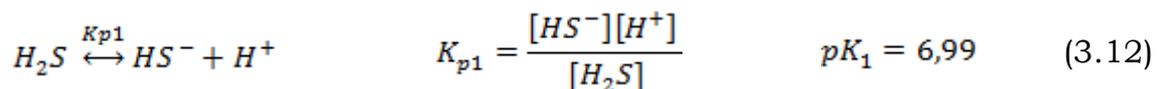
Nesses estudos há a utilização de diferentes fontes de carbono, como: biomassa de algas, etanol, lactato, lodos de sistemas ativados e lodo de esgoto primário. Além da fonte de carbono, houve a variação da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  e dos TDH's, utilizando efluentes simulados ou reais, em diferentes volumes de reatores. As eficiências dos

sistemas variaram entre 40 e 92% para remoção de sulfato e 32 a 98% para remoção de DQO.

### 3.4 Precipitação de Metais

Com a conseqüente geração de bicarbonato e de sulfetos, ocasionado pelo tratamento anaeróbio (Equações 3.9 a 3.11 no item 3.3), ocorre a elevação do pH da DAM, o que propicia a precipitação dos metais na forma de sulfetos metálicos.

A termodinâmica do processo segundo MIGDISOV (2002) pode ser representada pelas Equações 3.12 à 3.15.



Embora a precipitação de metais por hidróxidos seja amplamente utilizada na indústria, existem algumas vantagens em utilizar a precipitação por sulfetos, tais como: menor solubilidade dos precipitados, remoção seletiva dos metais, altas taxas de reação, melhores propriedades de decantação e possível reutilização do sulfeto (LEWIS, 2010).

Tabela 3.7 - Características operacionais de estudos que utilizaram reatores UASB no tratamento da DAM.

Fonte de Carbono	DAM	Volume do reator (l)	DQO/SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	TDH (horas)	Melhores eficiências			Fonte
					Sulfato	DQO	Metais	
Biomassa seca de microalgas ( <i>Spirulina spp</i> )	Simulada	6	8,1 11,2 15	48	90%	32%	...	BOSHOFF; DUNCAN; ROSE, 2004
Etanol	Real	0,84	0,67 1	24	85,6%	68%	...	RODRIGUEZ et al., 2012
Etanol	Simulada	1,2	1,35 0,8 0,33	12 24	92%	98%	99% de Fe, Cu e Zn	SAHINKAYA, et al., 2014
Lodo de sistemas ativados	Real	3000	...	72	40%	...	60,95% de Cu e 97,83% de Fe	XINGYU et al., 2013
Lodo de esgoto primário	Simulada	9,1	1,25	16 13,5 13 12	90%	...	...	POINAPEN; WENTZEL; EKAMA, 2009
Lactato	Simulada	3	1,8 2,55 1,67 2,39 3,12 2,52	24	89%	41%	...	BERTOLINO et al., 2012

(...)- Valores não informados.

Fonte: Da autora.

No entanto, alguns fatores podem limitar a utilização desse processo, tais como: a dificuldade do controle das dosagens, alta corrosividade e toxicidade dos sulfetos (VEEKEN et al., 2003). Outro fator que contribui com a limitação do processo é o fato de que a maioria dos metais pesados podem ser inibitórios ou tóxicos às BRS, dependendo de suas concentrações. Os metais pesados apresentam a tendência de desativar as enzimas devido a sua reação com grupos funcionais (UTGIKAR et al., 2002).

As espécies de enxofre presentes, também, podem influenciar na precipitação dos metais. Há três formas de sulfetos encontradas nos reatores sulfetogênicos que variam de acordo com o pH, representadas na Figura 3.7, entre elas estão: sulfetos não dissociados ( $\text{H}_2\text{S}$ ), sulfetos dissociados ( $\text{HS}^-$ ) e sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ).

Nota-se, que em pH menores que 7, maiores concentrações de sulfeto na sua forma não dissociada estão presentes. Quando há o aumento do pH, as condições propiciam maiores níveis de  $\text{HS}^-$ .

Outra variável é a solubilidade dos metais, que se altera em função do pH, como demonstrado na Figura 3.8. E como consequência a essa solubilidade está à precipitação dos metais, ou seja, quanto menor a solubilidade do metal requerido, maior será sua precipitação.

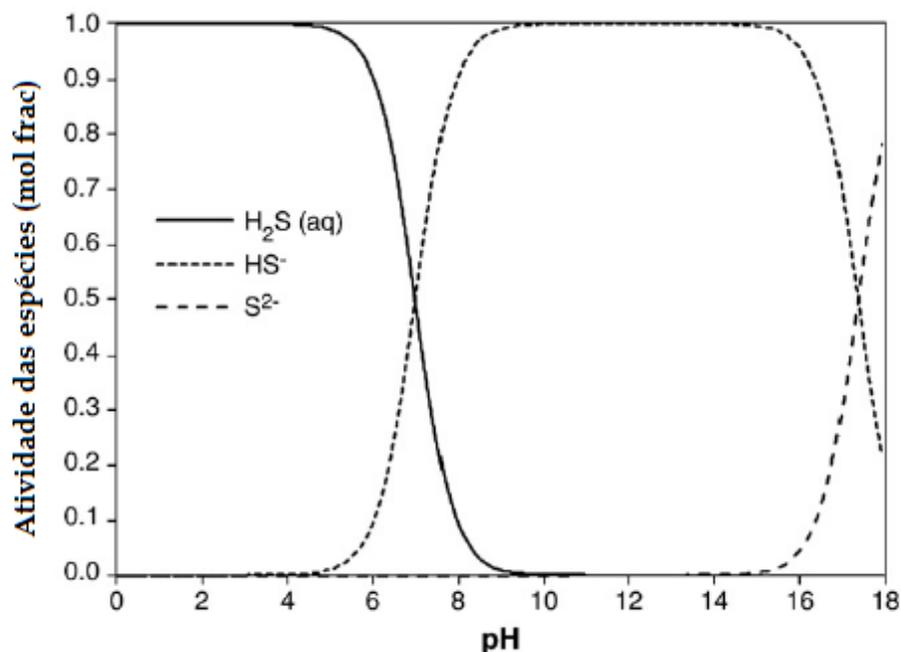


Figura 3.7 - Solubilidade das espécies de enxofre em função do pH.  
Fonte: VEEKEN (2003).

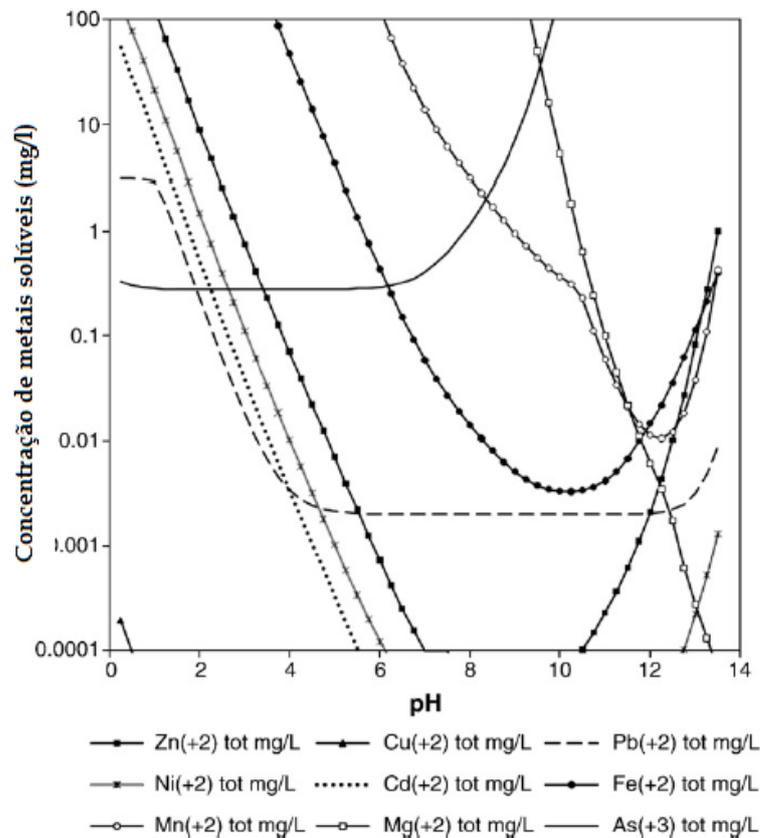


Figura 3.8 – Concentração de metais solúveis em função do pH.  
 Fonte: VEEKEN (2003).

O zinco está entre os metais mais estudados, devido ao seu único estado redox, o que simplifica a reação, e, devido a sua relevância nos sedimentos e ambientes naturais (LEWIS, 2010). O estudo de precipitação de Fe se torna imprescindível, sendo notado que o principal mineral gerador de DAM contém esse metal associado. O cobre é um dos metais com maiores dificuldades de estudo, devido à sua capacidade de redução em soluções com sulfetos associados. Por conseguinte, pode formar uma gama de bissulfeto, sulfureto e polissulfureto complexos (LUTHER et al., 1996).

Jiménez-Rodríguez *et al.*, (2009) estudaram a precipitação de Fe, Cu, Zn e Al em um reator semicontínuo alimentado com DAM real e soro de leite como fonte de carbono. Melhores resultados atingiram remoções de 91,3, 96,1, 79,0 e 99,0% para o Fe, Cu, Zn e Al, respectivamente.

Outros estudos, utilizando outras fontes de carbono e o UASB, avaliando Fe e/ou Cu e/ou Zn, se encontram na Tabela 3.7. Esses estudos utilizaram etanol e lodo de sistemas ativados. Altas eficiências foram alcançadas com a utilização do etanol como fonte de carbono, conseguindo atingir 99% de remoção de cada metal (Fe, Cu e Zn). Já no reator

utilizando lodo de sistemas ativados, a eficiência foi menor, aproximadamente de 61% de Cu e 98% de Fe.

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de encontrar um processo que combine a alta eficiência de remoção de sulfato e DQO como a precipitação de metais, e que não possua os empecilhos dos tratamentos físico-químicos atualmente empregados. Portanto esse trabalho visa avaliar a eficiência da remoção de sulfato e DQO e precipitação de metais em um reator UASB alimentado com DAM e soro de leite, simulados aos efluentes reais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

O presente estudo consistiu na operação de um reator UASB para tratamento de DAM e soro de leite simulando o efluente real.

O experimento foi realizado no laboratório de biotecnologia anaeróbia (BIOTEC) da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL, campus Poços de Caldas, MG.

### 4.3 Materiais

#### 4.1.1 Reator de Manta de Lodo

O reator UASB utilizado foi confeccionado em acrílico, sendo o volume total de aproximadamente 10,4l. O compartimento de digestão apresentava dimensões de 15 cm de diâmetro interno e 62 cm de altura, dispondo de 11 pontos para amostragem. Já o compartimento de decantação possuía 18 cm de diâmetro interno e 21 cm de altura, dispondo de 3 pontos para amostragem, além da saída de efluente, localizada a 80 cm de altura. A separação do gás foi efetuada por meio da utilização de um funil de vidro encaixado de forma invertida, no defletor de gás do próprio reator, proporcionando a coleta do gás no topo do sistema. A foto do reator e o esquema com as principais medidas podem ser observados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. O reator foi mantido em uma câmara termostática da marca Ethiktechnology® com temperatura externa mantida em 30°C(±5).

#### 4.1.2 Inóculo

O lodo utilizado foi proveniente de reator metanogênico do tratamento de água residuária de abatedouro de aves da empresa Avícola Dacar sediada em Tietê, SP. O lodo foi adquirido na forma granular com Sólidos Totais Voláteis (STV) de 50 g STV.l<sup>-1</sup>.



Figura 4.1- Reator utilizado na execução do projeto.

- (1) Saída do efluente;
- (2) Saída de gás;
- (3) Compartimento de decantação;
- (4) Compartimento de digestão;
- (5) Bomba de alimentação;

Fonte: Da autora.

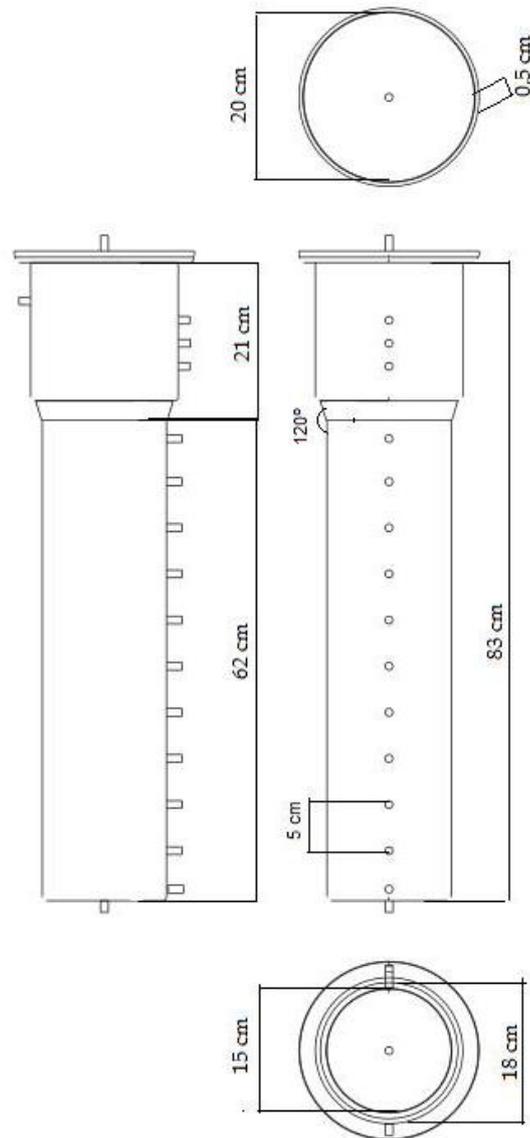


Figura 4.2- Esquema do reator com as principais medidas.  
Fonte: Da autora.

#### 4.1.3 Água Residuária

A composição da DAM sintética, baseada no estudo de Kaksonen e Puhakka (2007), para cada condição de operação está descrita na Tabela 4.1.

O soro de leite utilizado foi o soro de leite em pó comercial da marca Alibra®. As concentrações de nitrogênio e fósforo do soro de leite foram de 22,2 mg de N-NTK/g de soro e 12000 mg de P/g de soro, respectivamente.

Tabela 4.1 - Composição da DAM artificial.

COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg.l <sup>-1</sup> )			
	CONDIÇÕES			
	A	B	C	D
Sulfato de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	600	1200	1800	1600
Sulfato de Magnésio hepta-hidratado (MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	220	440	660	660
Sulfato de Ferro hepta-hidratado (FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	49	98	147	500
Cloreto de Zinco (ZnCl <sub>2</sub> )	15	15	15	41,5
Cloreto e Amônia (NH <sub>4</sub> Cl)	115,4	115,4	115,4	115,4
Fosfato Monossódico (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	68,2	68,2	68,2	68,2
Sulfato de Cobre hepta-hidratado (CuSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	-	-	-	20
<b>SULFATO TOTAL</b>	<b>500</b>	<b>1000</b>	<b>1500</b>	<b>1500</b>

Fonte: Da autora.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Condições de Operação do Reator

A Tabela 4.2 apresenta as condições de operação realizadas no presente estudo. Na Fase I, consistiu nas Condições de Operação A, B e C, avaliou-se a influência da concentração de sulfato no sistema, nas concentrações 500, 1000 e 1500 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Fase II (Condição D), foram acrescentados os metais, avaliando-se, assim, sua remoção do sistema, bem como a influência do acréscimo desses compostos na eficiência de remoção de sulfato e DQO. A relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi de 1 e o TDH de 24h, para todas condições operacionais, de acordo com Rodriguez (2010).

Tabela 4.2 - Condições de Operação.

FASE	CONDIÇÕES	RELAÇÃO DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TDH (h)	CONCENTRAÇÃO (mg.l <sup>-1</sup> )		
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	DQO	METAIS
I	A	1	24	500	500	-
	B	1	24	1000	1000	-
	C	1	24	1500	1500	-
II	D	1	24	1500	1500	100 de Fe <sup>2+</sup> ; 20 de Zn <sup>2+</sup> ; 5 de Cu <sup>2+</sup> .

Fonte: Da autora.

#### 4.2.2. Operação do reator

Cerca de 30% do volume do reator foi preenchido com inóculo, caracterizando aproximadamente 14,4 g STV.l<sup>-1</sup> acomodados na câmara de digestão.

Após a dissolução dos sais, o pH foi corrigido para 4, utilizando uma solução diluída de HCl 4M. Acrescentava-se, então, o soro de leite em pó comercial na massa correspondente a DQO desejada no mesmo recipiente (a concentração de soro variou entre 0,44 e 1,36 g.l<sup>-1</sup>, nas condições operadas). A bomba utilizada para alimentação do reator foi da marca Grundfos<sup>®</sup> e sua vazão foi regulada a fim de manter o TDH em 24 h em todas as condições. A alimentação inicialmente foi mantida em geladeira à 8°C e trocada 3 vezes por semana, após problemas técnicos com o equipamento, passou-se a manter a alimentação em temperatura ambiente, no entanto, sua troca foi efetuada diariamente.

#### 4.2.3 Análises físico-químicas

As análises foram realizadas inicialmente 3 vezes por semana, as terças, quintas e sábados, e posteriormente ao problema com a geladeira as análises passaram a serem efetuadas diariamente. Apenas as análises de Fe foram realizadas semanalmente.

Os parâmetros físico-químicos, realizados em alíquotas do afluente e efluente, utilizados para avaliação da eficiência do sistema, foram: pH, DQO, sulfato, sulfeto, todas essas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Além disso, também foi avaliada a alcalinidade, pelo método de Ripley e Boyle (RIPLEY; BOYLE, 1986), e ácidos voláteis pelo método de Dillalo e Albertson (DILALLO; ALBERTSON, 1961), tanto do afluente como do efluente.

Na condição D, análises de ferro, foram realizadas três vezes por semana. Além disso, foram retiradas amostras, duas vezes por semana, para quantificar zinco e cobre, as análises foram realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos – EESC - USP - Campus I - Laboratório de Saneamento.

Análises de nitrogênio total e fósforo total para caracterização do soro de leite, seguindo as normas do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). A análise de nitrogênio total foi realizada no Laboratório de Biotecnologia Ambiental - UNESP – Pirrasununga.

#### 4.2.4 Ajuste cinético

O modelo cinético usado para ajuste dos perfis obtidos para cada fase de operação do reator foi o proposto por Cubas *et al.* (2004), para condição de fluxo em batelada, porém adaptado para fluxo contínuo no presente trabalho:

$$R_S = - \frac{d(S - S_R)}{d\tau} = k (S_R - S) \quad (4.1)$$

Sendo:  $R_S$  = velocidade de reação global ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );

$S_R$  = concentração remanescente do substrato limitante ( $\text{mg.l}^{-1}$ );

$\tau$  = tempo de detenção hidráulica (h);

$k$  = constante cinética aparente de primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ).

Após a integração da equação para  $S_0$  inicial no TDH=0, obteve-se a equação:

$$S(\tau) = S_f + (S_o - S_f)e^{-k\tau} \quad (4.2)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

O trabalho experimental foi dividido em duas fases: a Fase I, que constituiu no período onde foi avaliada a influência de diferentes concentrações de sulfato na atividade das BRS e a Fase II, em que ocorreu a inclusão dos metais,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , para verificar a eficiência de remoção do sistema bem como a influência desses compostos na atividade dos microrganismos na remoção de sulfato e DQO.

A Fase I consistiu nas condições A, B e C, operadas por um total de 139, 92 e 54 dias respectivamente, e a Fase II, a condição D, operada por 15 dias.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho.

### 5.1 Eficiência de remoção de $\text{SO}_4^{-2}$ e DQO

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a concentração de sulfato do afluente e do efluente do reator e seu percentual de remoção, respectivamente, ao longo de todas as fases de operação do sistema.

Na Condição A, foi observado ao longo dos primeiros 45 dias de operação, um período de adaptação dos microrganismos, caracterizando o decaimento progressivo da concentração de sulfato no efluente. Entre os dias 55° e 77°, o sistema manteve-se estável, no entanto, após 77° até 100° observou-se instabilidade nos resultados devido à incrustação na mangueira de alimentação, que alterava a vazão. Após a resolução do problema, o sistema se recuperou e se manteve estável até o fim da Condição A. Nessa condição, cerca de  $(38 \pm 14)\%$  de sulfato foi reduzido do sistema.

Na Condição B, o período de adaptação foi mais curto (entre os dias 140° e 150°). A falta de refrigeração do afluente, devido à quebra da geladeira (180° dia), interferiu na atividade dos microrganismos. Após o 215° dia de operação, a alimentação passou a ser trocada diariamente e o sistema se estabilizou. A média do percentual de remoção de sulfato atingido nessa condição foi de  $(74 \pm 9)\%$ .

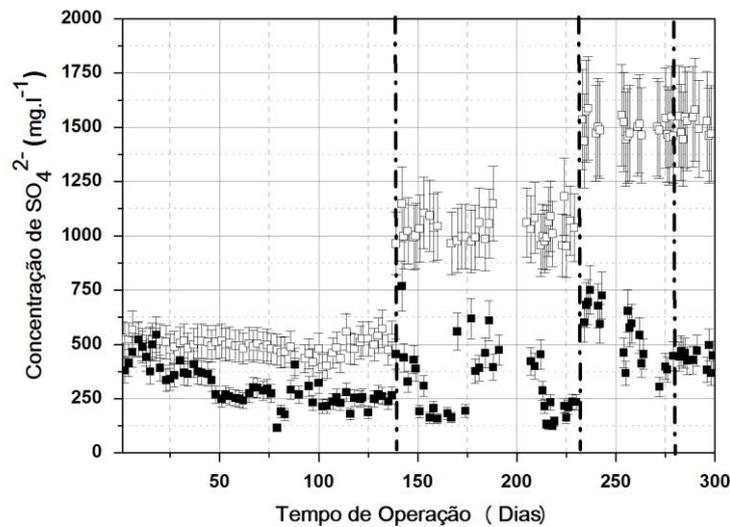


Figura 5.1 - Concentração de sulfato do afluente e efluente do reator em função do tempo de operação.  
 □ - Concentração de sulfato do afluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ );  
 ■ - Concentração de sulfato do efluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ );  
 Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.  
 \*Foi considerado um erro experimental de 15%.

Fonte: Da autora.

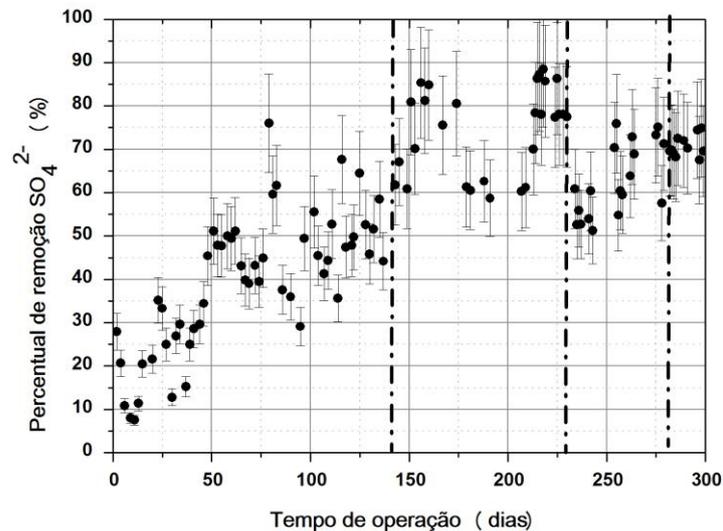


Figura 5.2 - Percentual de remoção sulfato (%) em função do tempo de operação.  
 Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.  
 \*Foi considerado um erro experimental de 15%.

Fonte: Da autora.

Na Condição C, a partir do 253º dia de operação o sistema se manteve estável. Nessa condição houve queda no percentual de remoção de sulfato, que atingiu cerca de  $(63 \pm 7)\%$ .

Na Condição D, não foi observado período de adaptação dos microrganismos, ou seja, o sistema se manteve estável durante toda a operação nesta condição. Com a inclusão dos

metais, o sistema passou a responder positivamente em relação à remoção de sulfato, atingindo  $(71\pm 2)\%$  de remoção.

Nota-se que a fração de sulfato removida do sistema aumentou até a Condição B, decaindo na Condição C. No entanto, com a inserção de metais na Fase II, o percentual de remoção aumentou novamente, indicando a possibilidade de interferência positiva da presença destes no sistema.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as concentrações de DQO no afluente e no efluente e seu percentual de remoção, respectivamente, ao longo do período de operação do reator.

Na Condição A, onde ocorreu a menor remoção de sulfato, vê-se que houve um alto consumo DQO, atingindo cerca de  $(84\pm 7)\%$  de remoção.

Na condição seguinte, B, nota-se que o consumo de DQO decaiu levemente, com média de remoção de  $(74\pm 5)\%$ .

Na Condição C, a remoção de DQO permaneceu decrescente, atingindo média de remoção de  $(68\pm 4)\%$  e, como na remoção de sulfato, também nota-se o decaimento do percentual de remoção de DQO na Condição C. No entanto, na última condição, D, o percentual médio de remoção, aumentou para  $(79\pm 7)\%$ , indicando que a presença de metais também favoreceu a remoção de DQO.

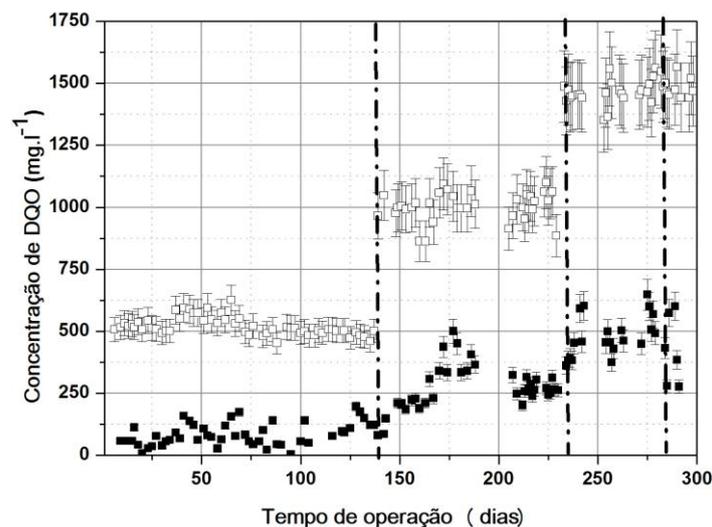


Figura 5.3 - Concentração de DQO do afluente e efluente do reator em função do tempo de operação.

□ - Concentração de DQO do afluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ );

■ - Concentração de DQO do efluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.

\*Foi considerado o erro experimental de 9,6%

Fonte: Da autora.

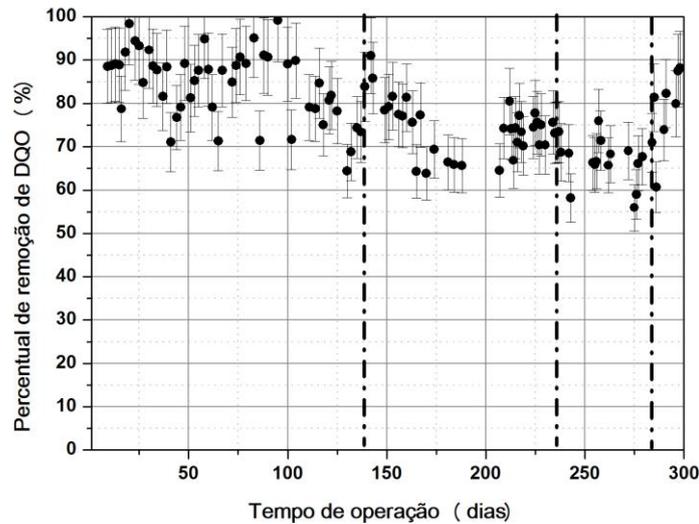


Figura 5.4 - Percentual de remoção de DQO (%) em função do tempo de operação.  
 Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.  
 \*Foi considerado o erro experimental de 9,6%

Fonte: Da autora.

Diferentemente do comportamento de remoção de sulfato, o consumo de DQO não apresentou muita oscilação ao longo do período de operação, mesmo quando ocorrerão os problemas operacionais, o que indica a fácil assimilação do soro pelos microrganismos.

A Tabela 5.1 apresenta as médias do percentual de remoção de sulfato e DQO em cada condição.

Tabela 5.1 - Médias de remoção de sulfato e DQO.

FASE	CONDIÇÕES	REMOÇÃO DE SULFATO(%)	REMOÇÃO DE DQO(%)
I	A	38 ±14	84 ±7
	B	74 ±9	74 ±5
	C	63 ±7	68 ±4
II	D	71 ±2	79 ±7

- Melhor eficiência de remoção de sulfato.

- Melhor eficiência de remoção de DQO

Fonte: Da autora.

Na condição B observou-se melhor desempenho do reator para remoção de sulfato, cerca de (74 ±9)% do sulfato foi removido, indicando que as BRS se sobressaíram no sistema. Para a DQO, uma melhor eficiência foi obtida na Condição A, onde uma média de cerca de (84 ±7)% de DQO foi removida, o que indica a predominância de outros tipos de

microrganismos no sistema, provavelmente devido à origem metanogênica do inóculo utilizado.

O sistema se mostrou ativo ao longo de todas as condições, visto que houve remoção de sulfato e DQO ao longo de todas condições, e, o soro de leite se mostrou uma fonte de carbono de possível assimilação pelas BRS em reator UASB.

Nos trabalhos citados na Tabela 3.7 há a utilização de fontes de carbono complexas e simples para o tratamento da DAM em UASB, com eficiências inferiores e superiores para DQO e sulfato à alcançada no estudo em questão.

Xingyu et al. (2013) tratando DAM real e utilizando lodo ativado como substrato, atingiram uma eficiência quanto a remoção de sulfato de apenas 38% que foi associada a dificuldade das BRS utilizarem o lodo ativado como fonte de carbono, a concentração de sulfato nesse estágio de operação variava entre 2000 – 2500 mg.l<sup>-1</sup>.

Poinapen, Wentzel e Ekama (2009) operaram reator com 1500 mg de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.l<sup>-1</sup> e 1875 mg de DQO.l<sup>-1</sup>, e obtiveram cerca de 90% de remoção de sulfato com lodo ativado como fonte de carbono com TDH de 13,5h.

Boshoff, Duncan e Rose (2004) alimentando o reator com biomassa de microalgas, em sua melhor eficiência testaram relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 8,1 e o TDH de 2 dias, notaram que a eficiência variava inversamente ao aumento dessa relação, ou seja, conforme a relação aumentava a eficiência diminuía, o melhor percentual de remoção para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e DQO obtido foi de 90 e 32%, respectivamente.

Sahinkaya et al. (2014) utilizando etanol como fonte de carbono, conseguiram a remoção quase completa de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e DQO (92 e 98%, respectivamente), em uma relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8 e no TDH de 24h e com concentrações de DQO e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 2500 e 2000 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente.

Rodriguez et al. (2012), tratando DAM real e com etanol como fonte de carbono, obtiveram melhores eficiências de 85,6 e 68% de remoção de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e DQO, respectivamente, com uma relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1 no TDH de 24h, o sistema era alimentado com cerca de 963 e 1063 mg.l<sup>-1</sup> de DQO e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Bertolino et al. (2012) alimentando o reator com lactato, obtiveram melhores resultados de 89% para o sulfato e 41% para DQO com relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 2,52 e TDH e 24h, no entanto havia recirculação do efluente no sistema, que acarreta o aumento da alcalinidade que conseqüentemente refletiu no pH do sistema e nesse caso proporcionou melhores condições de desenvolvimento para as BRS. A concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e DQO

empregada nessa condição foi cerca de 2050 e 5200 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente. Em uma relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mais próxima ao estudo em questão, de 1,67, alimentando cerca de 2200 e 3645 mg.l<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e DQO, respectivamente, valores de remoção de sulfato e DQO se aproximaram de 40 e 65%, respectivamente.

A Tabela 5.2 apresenta as condições com melhores eficiências dos estudos supracitados e do presente estudo, para facilitar a comparação.

Tabela 5.2 – Condições com melhores eficiências dos estudos que utilizaram UASB no tratamento da DAM .

FONTE DE CARBONO	CONCENTRAÇÕES INICIAIS (mg.l <sup>-1</sup> )		DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TDH (h)	MELHORES EFICIÊNCIAS (%)		FONTE
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	DQO			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	DQO	
Biomassa seca de microalgas	...	...	8,1	48	90%	32%	BOSHOFF; DUNCAN; ROSE, 2004
Lodo de sistemas ativados	2500-2000	...	...	72	40%	...	XINGYU <i>et al.</i> , 2013
Lodo de esgoto primário	1500	1875	1,25	13,5	90%	...	POINAPEN; WENTZEL; EKAMA, 2009
Etanol	963	1063	1	24	85,6%	68%	RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2012
Etanol	2500	2000	0,8	12	92%	98%	SAHINKAYA <i>et al.</i> , 2014
Lactato	2050	5200	2,52	24	89%	41%	BERTOLINO <i>et al.</i> , 2012
Soro de leite	1000	1000	1	24	74%	74%	Trabalho atual

... – Não disponível.

Fonte: Da autora.

Para sistemas que utilizaram fontes de carbono complexas, maiores relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apresentaram melhores eficiências para remoção de sulfato, ao contrário das fontes de carbono simples, que demonstraram melhor desempenho em menores relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Portanto a diminuição do TDH e o aumento da relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> poderia acarretar em uma melhora na eficiência do sistema.

Poucos foram os estudos que apresentaram altas eficiências para remoção de sulfato e DQO, concomitantemente, fator que se diferencia nesse estudo, já que altas eficiências de remoção foram alcançadas para ambos os compostos.

Em outro estudo utilizando reator anaeróbio de leito fixo, Jimenez-Rodriguez et al. (2010) trataram DAM e soro de leite reais, variando a concentração de sulfato entre 2000 e 10000 mg.l<sup>-1</sup>. As melhores eficiências de 68,1% e 55,4% de remoção de sulfato e DQO, respectivamente foram obtidas com TDH de 8 dias e relação de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 2. Portanto, o reator UASB do presente trabalho se mostrou mais eficiente, com remoção de (74±9)% e (74±5)%, na condição B, para sulfato e DQO respectivamente, e provavelmente mais propenso ao desenvolvimento das BRS em menor TDH e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

O próximo tópico abordará o decaimento dos percentuais de remoção de sulfato e DQO na Condição C, que indica não ter relação com a estequiometria da reação, visto que na Condição D, onde havia as mesmas concentrações dos compostos houve o aumento destes percentuais.

### 5.1.1 Interferência na eficiência de remoção de sulfato e DQO

Há quatro hipóteses para o decaimento dessas remoções: toxicidade devido a concentração inicial de sulfato, concentração de substrato remanescente no sistema, toxicidade pelos ácidos voláteis totais (AVT) presentes e toxicidade por sulfeto.

Monhanty et al. (2000) associaram a toxicidade relacionada ao sulfato com a queda da concentração de remoção, em concentrações iniciais de 1,3 para 3,6 g.l<sup>-1</sup>. No entanto, Oyekola, Hille e Harrison (2010) que operaram um sistema contínuo utilizando lactato como fonte de carbono, variando as concentrações de sulfato em 1, 2,5, 5 e 10 g.l<sup>-1</sup> em diferentes taxas de diluição, não observaram uma dependência da remoção máxima de sulfato com o aumento da concentração de alimentação, o que foi associado ao fato de que o lactato suporta o crescimento de uma grande variedade de microrganismos (BRS e não-BRS).

A Figura 5.5 apresenta a concentração de sulfato removida em função da concentração de alimentação do mesmo composto no presente estudo.

Conforme aumentou-se a concentração de sulfato na alimentação nota-se que não houve o decréscimo da concentração de sulfato removida, sendo coerente com o estudo realizado por Oyekola, Hille e Harrison (2010), sustentando que o soro de leite é capaz de promover o desenvolvimento de um consórcio microbiano resistente aos níveis de sulfato alimentados no reator.

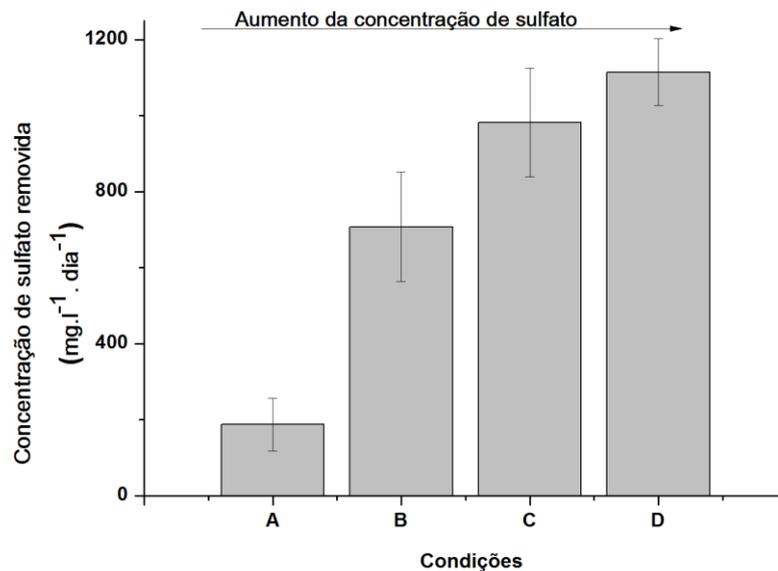


Figura 5.5 – Relação entre a concentração de sulfato removida e alimentada.

\*Concentração de sulfato na alimentação: Condição C=Condição D.

Fonte: Da autora.

Oyekola, Hille e Harrison (2010) observaram, também, a queda do percentual de remoção de sulfato conforme o aumento das concentrações e uma melhor remoção na concentração de  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .

De acordo com White e Gadd (1996) e Postgate (1984) o aumento do sulfato residual acarretaria na redução do pH e no aumento do potencial redox, que resultaria na seleção de microrganismos não lactato–sulfato-redutores, visto que as BRS predominam em potenciais redox baixos e negativos.

As médias das concentrações de sulfato residual obtidas nesse estudo, em cada condição A, B, C e D foram de  $(312 \pm 76) \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $(317 \pm 136) \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $(539 \pm 113) \text{ mg.l}^{-1}$  e  $(438 \pm 33) \text{ mg.l}^{-1}$ , respectivamente.

Através da Figura 5.6 percebe-se o aumento do pH efluente ao longo da Fase I, havendo manutenção do mesmo da Condição C para D. Esse resultado indica a geração de bicarbonato e consequente tamponamento do pH no sistema como consequência da atividade das BRS. Como previsto pela Equação (3.11).

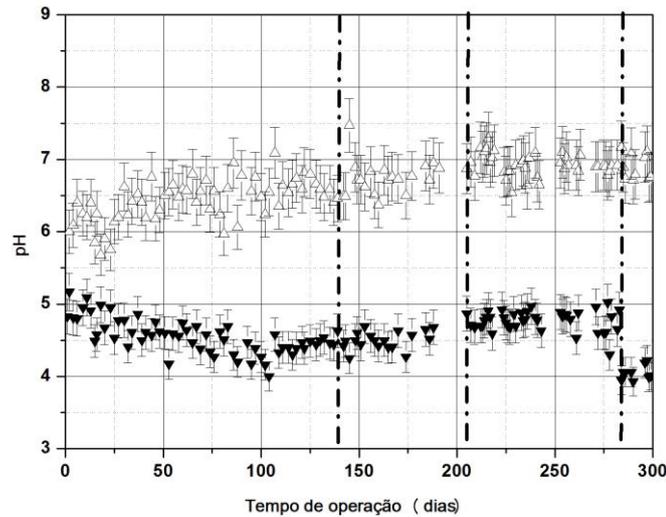


Figura 5.6 – pH em função do tempo de operação.

▼ – Afluente;

△ – Efluente;

Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.

\*Foi considerado o erro experimental de 5%.

Fonte: Da autora.

A Tabela 5.3 apresenta os valores médios do pH do efluente e afluente em cada condição, evidenciando o perfil observado através da Figura 5.6, onde nota-se uma variação do pH do efluente de  $6,43 \pm 0,23$  para  $6,90 \pm 0,16$ , da primeira para última condição.

Tabela 5.3 - Médias do pH do efluente.

CONDIÇÃO	pH afluente	pH efluente
A	$4,55 \pm 0,19$	$6,43 \pm 0,23$
B	$4,62 \pm 0,14$	$6,84 \pm 0,18$
C	$4,77 \pm 0,13$	$6,90 \pm 0,08$
D	$4,14 \pm 0,18$	$6,90 \pm 0,16$

Fonte: Da autora.

A Condição C, onde houve o decréscimo do percentual de remoção, foi caracterizada com maior concentração de sulfato residual, no entanto como proposto por White e Gadd (1996) esse aumento acarretaria, também, na diminuição do pH, fato que não ocorreu neste trabalho, excluindo a toxicidade do sulfato residual com a queda no percentual de remoção.

Outro fator que poderia comprometer a eficiência seria a toxicidade por AVT. Estudos indicam que acetato na sua forma não dissociada acarretaria a inibição da atividade das BRS em  $\text{pH} \leq 6$  (REIS et al., 1996). No sistema em questão o pH se manteve sempre acima de 6.

Com relação à toxicidade por sulfeto às BRS, há variação de concentrações inibitórias de acordo com o tipo de sistema e de fonte de carbono de alimentação dos reatores, por exemplo, em sistemas alimentados com acetato 50% de inibição das BRS ocorrem em concentrações entre 400 – 1040 mg.l<sup>-1</sup> de HS<sup>-</sup> (sulfeto total: 570 – 1110mg.l<sup>-1</sup>) (VISSER, 1995; O’FLAHERTY et al., 1998). Em sistemas alimentados com lactato a inibição ocorre entre 200 e 400 mg.l<sup>-1</sup> de sulfetos dissolvidos ou entre 100 e 150 mg.l<sup>-1</sup> de sulfetos não dissociados. Moosa e Harrison (2006) observaram em sistemas acetato-sulfato, que a taxa volumétrica de redução de sulfato diminui com o aumento da concentração de sulfeto solúvel que ocorre entre 750 – 1450 mg.l<sup>-1</sup> correspondendo a 70 – 160 mg.l<sup>-1</sup> de sulfetos não dissociados.

Níveis de sulfetos foram detectados ao longo de todo período de operação, evidenciando a atividade das BRS, como indicado na Figura 5.7 e previsto pela Equação (3.9). Os níveis de sulfetos aumentaram ao longo da Fase I e decaíram na Fase II, indicando o consumo do sulfeto para precipitação dos metais inseridos.

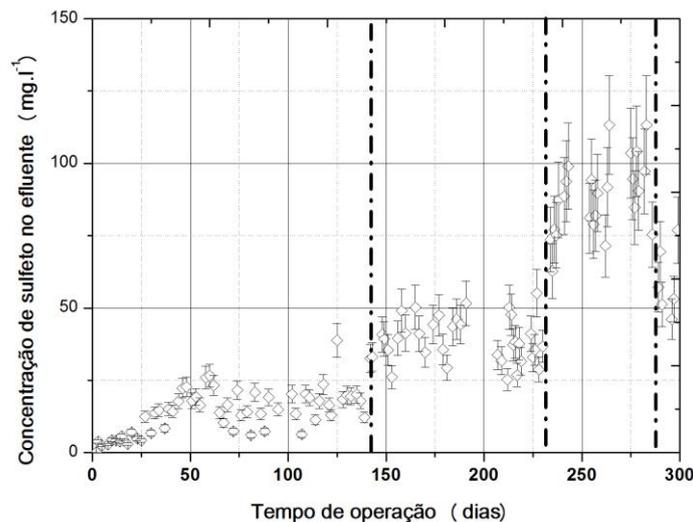


Figura 5.7 – Concentração de sulfeto no efluente (mg.l<sup>-1</sup>) em função do tempo de operação.

Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.

\*Foi considerado um erro experimental de 15%.

Fonte: Da autora.

De acordo com a Tabela 5.4, onde estão apresentadas as médias da concentração de sulfeto ao longo de cada condição, na Condição C, houve aumento de mais de 100% da concentração de sulfeto em relação à condição anterior, B. Nesta condição houve decréscimo de cerca de 10% da remoção de sulfato e DQO em relação à condição anterior, porém os

níveis de sulfeto permaneceram inferiores aos inibitórios aos citados da literatura. Na condição subsequente, houve o acréscimo de metais e consequente diminuição da concentração de sulfetos contidos no reator que ocorreu, provavelmente, devido à precipitação dos sulfetos metálicos, condição esta que foi caracterizada pelo aumento da eficiência de remoção de sulfato e DQO. No entanto, os níveis de sulfeto obtidos estiveram sempre abaixo dos valores inibitórios às BRS encontrados, utilizando outras fontes de carbono.

Tabela 5.4 – Concentrações de sulfeto ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

CONDIÇÃO	CONCENTRAÇÃO ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
A	14 $\pm$ 6
B	39 $\pm$ 6
C	87 $\pm$ 12
D	54 $\pm$ 14

Fonte: Da Autora.

Oyekola, Hille e Harrison (2010) atribuíram a possibilidade do decaimento de remoção de sulfato a inibição de não-BRS lactato-fermentativas pela influência dos níveis de sulfeto não dissociados, sendo essas muito sensíveis a esse composto, enquanto que o crescimento de alguns grupos de BRS (*Desulfobacter*, *Desulfotomaculum* e o grupo *Desulfovibrionaceae*) podem aumentar conforme aumenta-se os níveis de sulfeto. Lactato pode ser fermentado em acetato e propionato por algumas bactérias não-BRS tais como: *Veillonella parvula*, *Propionibacterium spp.* e *Propionibacterium freudenreichii* (SEELIGER et al., 2007), tal efeito acarretaria na diminuição dos níveis de acetato e o aumento da concentração de propionato. Em estudo realizado por Kalyuzhnyi *et al.* (1997) em UASB alimentado com etanol, demonstrou-se que 80% do sulfato alimentado era removido do sistema em concentrações acima de  $1,34 \text{ g.l}^{-1}$ , abaixo dessa concentração a eficiência caiu para 62% juntamente com o pH, que atingiu valores próximos a 6,8, que foi associado ao aumento da concentração de sulfetos não dissociados.

A atribuição feita por Oyekola, Hille e Harrison (2010) e por Kalyuzhnyi et al. (1997) denotam semelhança com o estudo em questão, visto que a queda do percentual de remoção ocorreu em concentrações superiores a  $1 \text{ g.l}^{-1}$  e a média do pH obtido ao longo do período experimentado se encontra dentro da faixa em que se predominam sulfetos não dissociados no reator (ver Figura 3.5). Além disso, notou-se o aumento da eficiência para remoção de DQO e sulfato quando há a utilização do sulfeto gerado (Condição D). Isto pode indicar a inibição de alguma bactéria do consórcio em uma concentração de  $(87 \pm 12) \text{ mg.l}^{-1}$  de sulfeto, sendo

provável a inibição de alguma bactéria fermentativa responsável pela quebra das moléculas do soro de leite, visto que, as BRS são resistentes a níveis superiores de sulfeto. Ou, como previsto por Rodriguez (2010) o sulfeto pode competir pelos micronutrientes importantes para a produção de enzimas das BRS, com a inserção de metais, há a complexação desses sulfetos para a precipitação, evitando-se, portanto, essa competição.

## 5.2 Ácidos Voláteis Totais, Alcalinidade e pH

A Figura 5.8 apresenta a concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade no efluente do reator ao longo do tempo de operação.

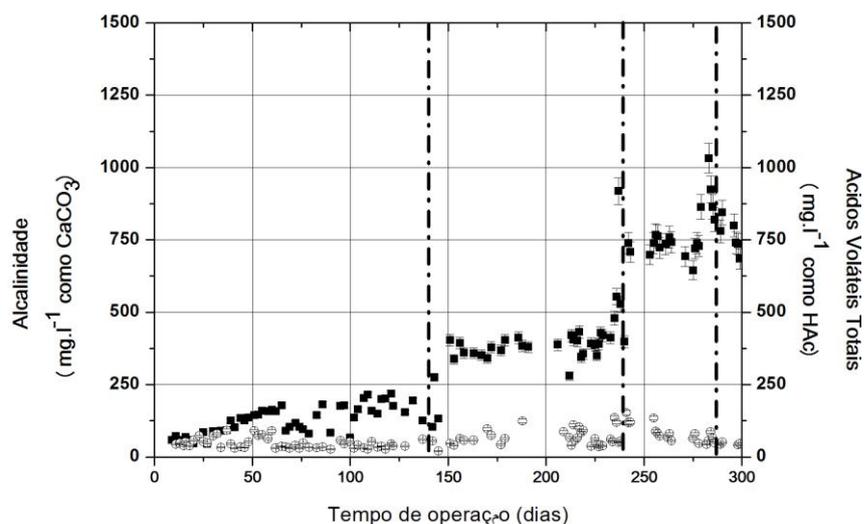


Figura 5.8 - Alcalinidade e ácidos voláteis totais no efluente (AVT) em função do tempo de operação.

■ - Alcalinidade ( $\text{mg.l}^{-1}$  como  $\text{CaCO}_3$ );

○ - AVT ( $\text{mg.l}^{-1}$  como HAc).

Sendo: Fase I: Condição A – 0 a 139, B – 140 a 231, C – 231 a 284 e Fase II: D – 285 a 300 dias.

\*Foi considerado um erro experimental de 5%.

Fonte: Da autora.

Pode-se observar que a alcalinidade apresentou crescimento gradual durante o período de operação do reator, atingindo concentração média na Condição D de  $(799 \pm 57) \text{ mg.l}^{-1}$ . Quanto aos AVT, nota-se leve aumento da concentração durante o período de operação do reator, com concentração média na Condição D de  $(117 \pm 97) \text{ mg.l}^{-1}$ .

A Tabela 5.5 apresenta as concentrações médias de alcalinidade e AVT em todas as condições operacionais.

Tabela 5.5 - Médias das concentrações de alcalinidade e AVT.

CONDIÇÕES	ALCALIDADE (mg.l <sup>-1</sup> como CaCO <sub>3</sub> )	AVT (mg.l <sup>-1</sup> como HCl)
<b>A</b>	125 ±42	47 ±18
<b>B</b>	365 ±43	86 ±41
<b>C</b>	712 ±90	91 ±40
<b>D</b>	799 ±57	117 ±97

Fonte: Da autora.

Desde o início da operação do reator a alcalinidade gerada foi suficiente para neutralizar os AVT contidos no afluente e gerados no processo de tratamento, visto que houve aumento do pH do efluente em relação ao afluente ao longo de todas condições (Figura 5.6). Exceto na Condição D, que apesar do aumento da alcalinidade, não se observou aumento do pH, que pode ter ocorrido devido a pequena diminuição do pH de alimentação.

Segundo Hao et al., (2014), as BRS podem utilizar duas rotas de oxidação: (i) via completa, onde ocorre a redução da matéria orgânica a sua forma mais estável (CO<sub>2</sub>) e a (ii) via incompleta, onde ocorre o acúmulo de ácidos.

Bertolino et al., (2014) reportaram em reator UASB alimentado com lactato o aumento na concentração de propionato e conseqüente decaimento do pH com a variação da relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de aproximadamente 2,39 para 3,12, sendo a rota incompleta utilizada pelas BRS contidas no reator.

Em outro estudo realizado por Xingyu et al., (2013), em reator UASB em escala piloto alimentado com lodo ativado, notou-se uma similaridade do perfil dos resultados observados no estudo citado anteriormente. Jimenez-Rodriguez *et al.*, (2010) reportaram em um sistema semi-contínuo alimentado com soro de leite um decaimento do pH e da alcalinidade conforme a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> variava de 2 para 1, ocasionando também decaimento da remoção de sulfato.

A via normalmente utilizada pelas BRS que crescem sob a influência de substratos orgânicos seria a incompleta. No entanto, no estudo atual, ocorreu aumento da alcalinidade e do pH ao longo do tempo de operação, além do que os AVT se mantiveram em concentrações inferiores ao da alcalinidade, indicando que, nas condições operadas, a via oxidativa predominante, utilizada pelas BRS do reator, pode ser a completa.

### 5.3 Precipitação de Metais

Foi notado o crescimento gradual da concentração de sulfeto ao longo da Fase I, como observado anteriormente na Figura 5.7, no entanto, na fase seguinte ocorreu o decaimento dessa concentração. Claramente, o aumento da concentração do sulfeto se deve ao aumento da concentração removida de sulfato do sistema, e seu decaimento à inserção de metais e sua possível precipitação, como previsto pelas Equações (3.12) à (3.15).

A Figura 3.6 indica que dentre as espécies metálicas adicionadas no reator, maiores precipitações iriam ocorrer com  $\text{Fe}^{2+}$ , seguido do  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente, devido as suas solubilidades em função do pH (ver Figura 3.8).

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam a variação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente, do afluente e do efluente ao longo da Condição D. Destaque para o eixo de concentração dos metais com valor negativo em todas as figuras apenas para melhor visualização gráfica dos dados da concentração de alimentação.

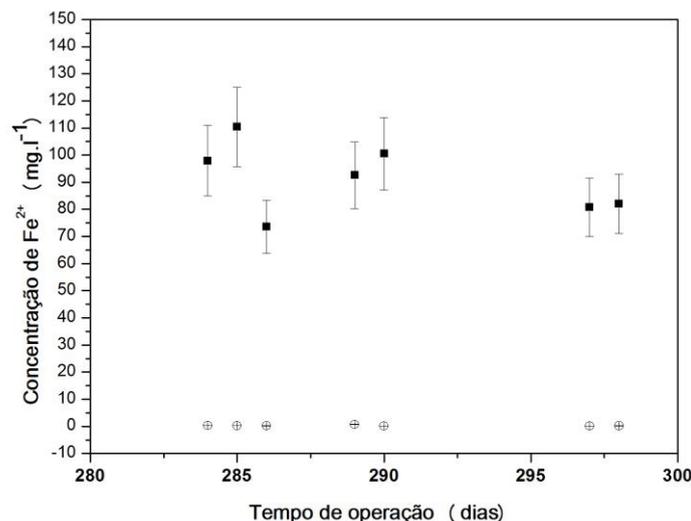


Figura 5.9 - Concentração de ferro do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.

■ - Concentração de ferro do afluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ );

○ - Concentração de ferro do efluente ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

\*Foi considerado um erro experimental de 13,3%.

Fonte: Da autora.

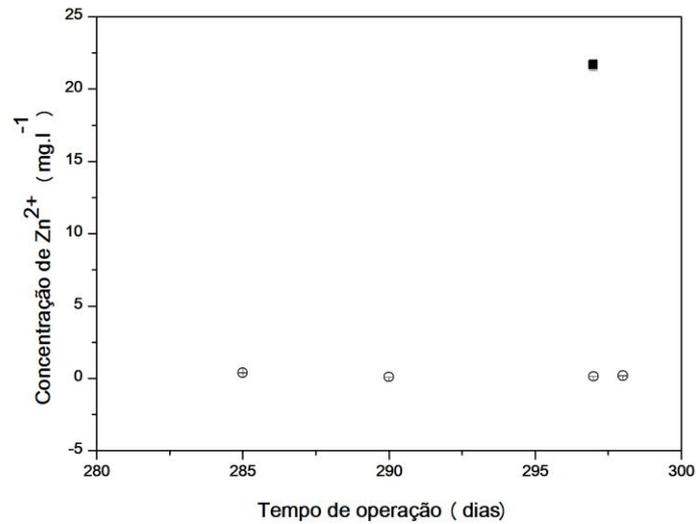


Figura 5.10 - Concentração de zinco do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.

■ - Concentração de zinco do afluente (mg.l<sup>-1</sup>);

○ - Concentração de zinco do efluente (mg.l<sup>-1</sup>).

\*Foi considerado um erro experimental de 1,7%.

Fonte: Da autora.

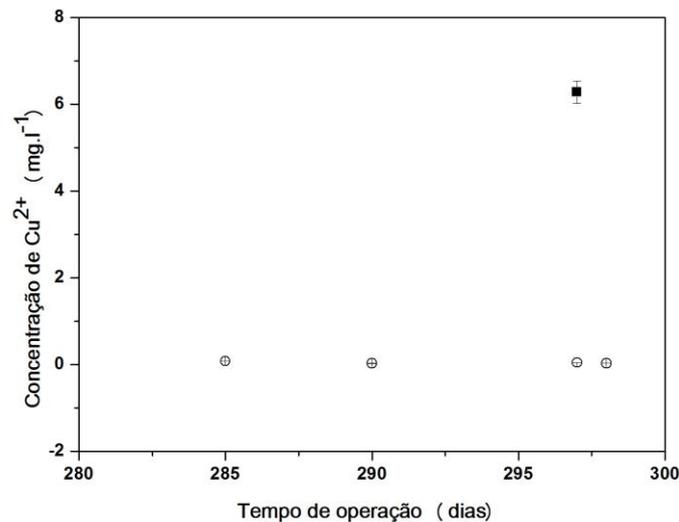


Figura 5.11 - Concentração de cobre do afluente e efluente ao longo do tempo de operação da Fase II.

■ - Concentração de cobre do afluente (mg.l<sup>-1</sup>);

○ - Concentração de cobre do efluente (mg.l<sup>-1</sup>).

\*Foi considerado um erro experimental de 4,1%.

Fonte: Da autora.

Como esperado, houve considerável diminuição da concentração de ferro no reator, indicando sua precipitação. A eficiência da remoção de ferro obtida ao longo da Fase II atingiu a média de  $(99 \pm 0,1)\%$ , indicando que a diminuição da concentração de sulfeto ao

longo dessa fase foi ocasionada pela precipitação de metais. A remoção dos metais Zn e Cu, também, foi quase completa, atingindo  $(99 \pm 0,43)\%$  e  $(99 \pm 0,26)\%$ , respectivamente. A alta de remoção de metais se deu provavelmente a baixa concentração dos metais adicionada e a quantidade de sulfeto presente ser suficiente para sua precipitação.

Sahinkaya et al., (2014) inseriram gradativamente concentrações de As, Fe, Cu, Ni e Zn em seu sistema, com concentrações iniciais de 1, 100, 10, 5 e 25,  $\text{mg.l}^{-1}$ , respectivamente. Notaram que a eficiência do reator para remoção de DQO e  $\text{SO}_4^{2-}$  aumentou com a inserção dos metais, concordando com o presente estudo. Ao longo da maior parte do período de operação o pH se manteve em torno de 8, após o aumento das concentrações dos metais, Fe ( $130 \rightarrow 250\text{-}300 \text{ mg.l}^{-1}$ ), Cu ( $15 \rightarrow 30 \text{ mg.l}^{-1}$ ), Ni ( $10 \rightarrow 15 \text{ mg.l}^{-1}$ ), Zn ( $25 \rightarrow 50 \text{ mg.l}^{-1}$ ), o pH decaiu até aproximadamente 6, indicando a toxicidade por metais nessa condição. Na ultima condição de operação, com a mudança da relação DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$  para 0,33, o sistema não produziu alcalinidade suficiente para manter o pH, ocasionando sua rápida e acentuada diminuição, além da queda da remoção de sulfato, admitindo que apenas 30% do sulfato presente era reduzido, que provavelmente ocorreu devido a baixa relação DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$ , não tendo relação com os metais e suas concentrações adicionadas. As espécies de Cu, Ni, Zn foram removidas quase que por completo ao longo de todo período experimental, inclusive no período operado com baixo pH.

Xingyu et al., (2013), tratando DAM real diminuindo gradativamente sua diluição ao longo do período de operação, detectaram a presença de 100-120  $\text{mg.l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e 170-200  $\text{mg.l}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , na DAM não diluída. O pH do efluente se manteve ao longo do período operacional em torno de 3,8, indicando que o sistema não conseguiu produzir alcalinidade suficiente para suprir a acidez. Melhores eficiências de remoção para Cu e Fe na ultima etapa de operação foram de 60,95% de Cu e 97,83% de Fe, respectivamente.

Jiménez-Rodríguez et al., (2009) atestaram a remoção de Cu, Zn, Al, e Fe em um reator semi contínuo alimentado com DAM e soro de leite reais. Melhores resultados atingiram remoções de 91,3, 96,1, 79,0 e 99,0% para o Fe, Cu, Zn e Al, respectivamente, no pH de 5,5 onde houve o aumento da concentração de sulfetos que propiciou condições para melhor precipitação.

A solubilidade do Fe decai em concordância com o pH, o que indica que em todos estudos citados, inclusive no atual, sua precipitação poderia ocorrer. Várias são as justificativas para altas eficiências re remoção de Fe: Cohen (2006) e Sheoran, Sheoran e Choudhary et al., (2010), afirmaram que pode ocorrer a absorção do  $\text{Fe}^{2+}$  que contem uma

carga negativa residual em sua superfície, tal fator é ocasionado por materiais húmicos terminados em grupos fenólicos e carboxílicos que se dissociam sob condições particulares do pH. Sheoran *et al.*, (2010), atestaram em condições de baixo pH que ao substituir o  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{OH}^-$  ocorre a formação de “oxi-hidroxi-sulfato” mineral como a schwartmanita e, Sahinkaya *et al.*, (2014) verificaram que íons como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e outros cátions monovalentes, resultantes da quebra de células pela digestão anaeróbia no reator, podem formar fenita e jarosita e outros complexos com Fe. Além do que a hidrólise de  $\text{Fe}^{3+}$  durante o processo do aumento do pH e produção de  $\text{CO}_2$  solúvel em água também pode contribuir para altas taxas de remoção de ferro.

#### 5.4 Balanço de massa

Devido a ausência de fontes que determinam as rotas metabólicas anaeróbias utilizando o soro de leite como fonte de carbono, o balanço de massa para consumo de DQO pelas BRS foi realizado através da equação (5.1) (CHERNICHARO, 2007).



Para cada 96g de  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na água residuária há a necessidade de 64g de DQO (relação de 1,0 DQO: 1,5  $\text{SO}_4^{2-}$ ). A Tabela 5.6 apresenta a relação de consumo médio de DQO e  $\text{SO}_4^{2-}$  em cada condição.

Tabela 5.6 – Relação de consumo DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$ .

CONDIÇÃO	CONSUMO DE DQO (mg.l <sup>-1</sup> )	REDUÇÃO DE SULFATO (mg.l <sup>-1</sup> )	RELAÇÃO DE CONSUMO DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$
A	441 ±42	187 ±69	<b>2,36</b>
B	750 ±74	707 ±144	<b>1,06</b>
C	1064 ±142	982 ±143	<b>1,08</b>
D	1214 ±128	1114 ±88	<b>1,09</b>

Fonte: Da autora.

Na Condição A, para cada mg de  $\text{SO}_4^{-2}$  foram consumidos cerca de 2,36 mg de DQO, já nas Condições B, C e D, os valores ficaram próximos, variando cerca de 0,01. Em todas as condições o consumo de DQO foi superior ao previsto para a relação estequiométrica de 0,67. Esse valor considera que a DQO consumida para a redução de sulfato seria completamente oxidada a gás carbônico e água. Entretanto, é esperado que para matéria orgânica complexa, como o soro de leite, sejam formados ácidos orgânicos intermediários, que diminuem o aporte de elétrons para a redução de sulfato. Rodriguez *et al.*, (2012) utilizaram etanol como fonte de carbono em reator UASB tratando drenagem ácida de minas real demonstraram que para uma matéria orgânica mais simples, como o etanol, foi possível realizar a oxidação completa da matéria orgânica no reator sulfetogênico.

Observa-se, todavia, que a relação de consumo DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$  diminuiu a partir da Condição B, com aumento da remoção de sulfato. Esse resultado indica uma melhor utilização da matéria orgânica disponível para a redução do sulfato, ou seja, provavelmente, uma oxidação mais completa da DQO com maior fluxo de elétrons para a remoção de sulfato.

## 5.5 Cinética do reator

### 5.5.1 Sulfato

Ao final de cada condição foram realizados perfis espaciais para avaliação da dinâmica da remoção de sulfato ao longo do reator. Utilizou-se a Equação (4.2) com o objetivo de obter a constante cinética da degradação de DAM. A Figura 5.10 apresenta os perfis de cada condição de operação, bem como seus respectivos ajustes, utilizando o sulfato como substrato principal.

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos. Onde,  $S_0$  é a concentração inicial de substrato inserido no sistema,  $S_R$  à concentração do substrato residual e  $k$  a constante cinética de primeira ordem, ambos obtidos por meio do ajuste.

Nota-se que o valor do  $k$  decaiu com o aumento da concentração de sulfato de 500 para 1000 mg.l-1. Após esse período o  $k$  se eleva novamente conforme se aumenta as concentrações de sulfato inicial. A variação do  $k$  indica que o comportamento do reator foi

afetado pelas concentrações iniciais de sulfato, tal como evidenciado por Moosa, Nemati e Harrison (2002), maiores concentrações de sulfato aumentam suas taxas de redução, bem como o acréscimo de metais.

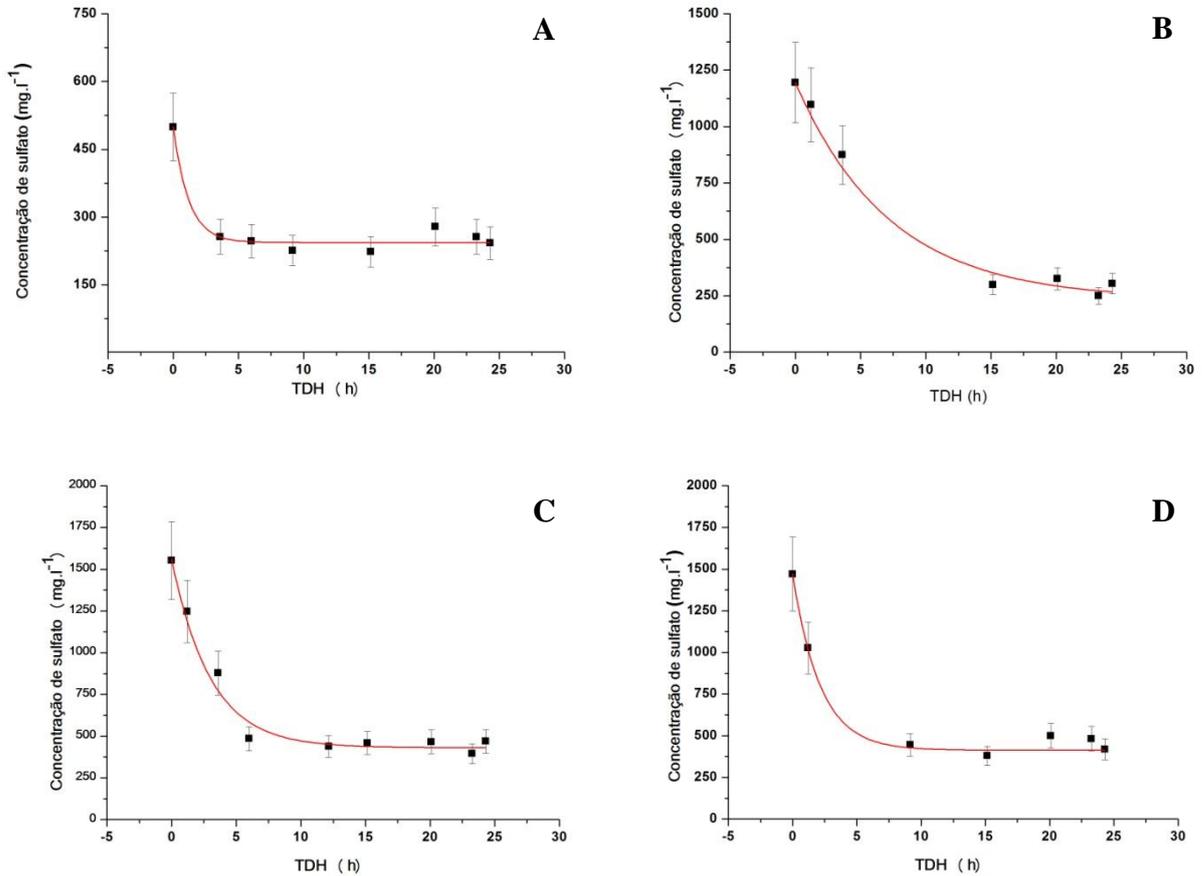


Figura 5.12 – Ajustes dos perfis cinéticos em função da remoção de sulfato realizados no final de cada condição.

**A-** Condição A;

**B-** Condição B;

**C-** Condição C;

**D-** Condição D.

— - Ajuste cinético segundo Equação (4.2).

\*Foi considerado um erro experimental de 15%.

Fonte: Da autora.

Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos obtidos utilizando sulfato como substrato principal.

Condição	$S_0$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$S_R \pm \sigma$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$k \pm \sigma$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>A</b>	500	244 ± 7,82	0,8437 ± 0,4665	0,92
<b>B</b>	1195	234 ± 41,90	0,1384 ± 0,0287	0,98
<b>C</b>	1561	431 ± 25,59	0,332 ± 0,0452	0,96
<b>D</b>	1471	413 ± 26,11	0,467 ± 0,1338	0,94

Fonte: Da autora.

Na Condição A, o comportamento cinético teve seu pior ajuste, indicado pelo  $R^2$ , que pode ter sido ocasionado devido ao período de adaptação das BRS no sistema.

A comparação com outros estudos se torna complexa devido as diferentes condições de operação desenvolvida em cada trabalho. Vieira (2014), utilizando o mesmo lodo metanogênico, tratando DAM artificial com as mesmas características propostas neste estudo e utilizando etanol como fonte de carbono, em reator batelada, ajustou seus dados cinéticos com o mesmo modelo proposto por Cubas *et al.* (2014). Em uma condição similar ao operado no sistema em discussão na Condição A, com pH inicial de 4, concentração de sulfato e DQO de  $500\text{mg.l}^{-1}$ , foi obtido um  $k$  de  $0,44\text{ mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

O valor da constante cinética aumentou entre as condições B à D o que indica que a população microbiana existente estava adaptada e o sistema se mostrou robusto com grande capacidade de remoção de sulfato e consequente precipitação de metais. Comprova-se que a adição dos metais favoreceu a remoção de sulfato, consequentemente aumentando a velocidade da reação.

### 5.5.2 DQO

Além do sulfato, foram realizados ajustes, através da Equação (4.2), utilizando a DQO como fonte de substrato principal. Na Figura 5.13 são apresentados os perfis de todas as condições operadas, bem como seus respectivos ajustes.

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes. Observa-se o aumento da constante cinética ao longo das condições da Fase I, indicando que maiores concentrações de matéria orgânica, também, aumentam as taxas de remoção de DQO.

Na Fase II nota-se um decaimento da constante cinética, que supõe que a inserção de metais diminui o aproveitamento de matéria orgânica pelos microrganismos.

Deste modo, pode-se constatar que a presença dos metais favoreceu a sulfetogênese, com a consequente precipitação dos metais. Sendo assim, o fornecimento da fonte de carbono na relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 1,0 poderia ser alterado, podendo-se testar o impacto da redução desta relação na cinética do reator.

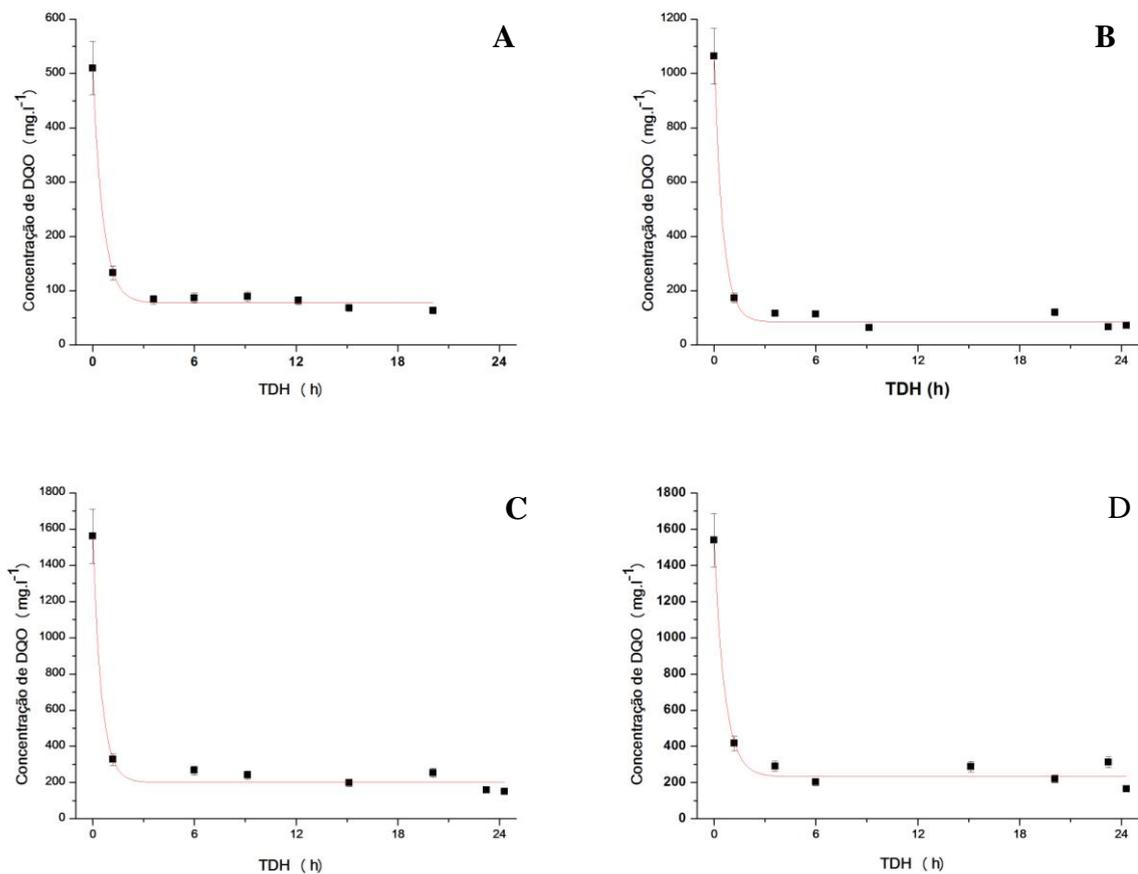


Figura 5.13 – Ajustes dos perfis cinéticos em função da remoção de DQO realizados no final de cada condição.

**A-** Condição A;

**B-** Condição B;

**C-** Condição C;

**D-** Condição D.

— - Ajuste cinético segundo Equação (4.2).

\*Foi considerado um erro experimental de 9,6%.

Fonte: Da autora.

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos obtidos utilizando DQO como substrato principal.

Condição	$S_0$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$S_R \pm \sigma$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$k \pm \sigma$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>A</b>	510	77 ± 4,01	1,7019 ± 0,1987	0,93
<b>B</b>	1064	85 ± 9,82	1,9964 ± 0,3324	0,95
<b>C</b>	1562	201 ± 18,52	1,9826 ± 0,4007	0,94
<b>D</b>	1540	233 ± 22,10	1,6158 ± 0,3316	0,93

Fonte: Da autora

## 6 CONCLUSÃO

---

O reator UASB alimentado com soro de leite como doador de elétrons para tratar DAM mostrou desempenho satisfatório, com o estabelecimento de condições sulfetogênicas ocasionando na remoção de sulfato e DQO.

Os percentuais de remoção de sulfato nas condições A, B, C e D foram de  $(38\pm 14)\%$ ,  $(74\pm 9)\%$ ,  $(63\pm 7)\%$  e  $(71\pm 2)\%$ , respectivamente. E para DQO de  $(84\pm 7)\%$ ,  $(74\pm 5)\%$ ,  $(68\pm 4)\%$  e  $(79\pm 7)\%$ , respectivamente. As eficiências para remoção de sulfato e DQO foram comprometidas quando houve o aumento de sulfato da concentração de 1000 para 1500 mg.l<sup>-1</sup>, que possivelmente fez as concentrações de sulfeto aumentarem e inibirem alguma bactéria do consórcio microbiano.

As condições estabelecidas no reator proporcionaram cerca de  $(99\pm 0,1)\%$  de remoção de Fe,  $(99\pm 0,43)\%$  de Zn e  $(99\pm 0,26)\%$  de Cu. A adição de metais no sistema proporcionou o aumento da remoção de sulfato e DQO, que ocorreu devido ao deslocamento da reação em função da utilização dos sulfetos para precipitação dos metais.

Melhores eficiências de remoção foram obtidos com 1000 mg.l<sup>-1</sup> de sulfato e DQO, na Condição B, de  $(74\pm 9)\%$  e  $(74\pm 5)\%$ , respectivamente.

As condições do reator proporcionaram aumento da alcalinidade o que resultou em valores de pH no efluente acima de 6,4.

Com relação a cinética do reator na condição final, com 1500 mg.l<sup>-1</sup> de sulfato e DQO e adição de metais, a constante obtida, utilizando sulfato como substrato principal, foi de  $(0,467\pm 6,07E-04)$  h<sup>-1</sup>. O aumento das concentrações de sulfato e DQO proporcionaram maiores taxas de remoção de ambos os compostos.

## **7 ETAPAS FUTURAS**

---

Sugere-se, como previsto pelo perfil espacial e literatura, que se diminua o TDH do reator para possível aumento da eficiência do mesmo, bem como, que haja a variação da relação  $DQO/SO_4^{2-}$ , para se estudar as possíveis alterações que ocorrerão.

Maiores concentrações de sulfato, DQO e metais podem ser suportadas, de acordo com outros estudos realizados e indicados na revisão.

Supõe-se que circulação do efluente ocasionaria no aumento da alcalinidade disponível, e como consequência, haveria o aumento do pH, o que proporcionaria melhores condições para o desenvolvimento das BRS.

## REFERÊNCIAS

---

- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139–1145, 2006.
- ALMEIDA, S. K. **Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio**. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 22th ed. New York, 2012.
- BANKS, D.; YOUNGER, P.L.; ARNESEN, R.T.; IVERSEN, E.R.; BANKS, S.B. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. **Environmental Geology**, v. 32, p. 157–174, 1997.
- BERTOLINO, S. M.; RODRIGUES I. C. B.; GUERRA-SÁ R.; AQUINO S. F.; LEÃO V. A. Implications of volatile fatty acid profile on the metabolic pathway during continuous sulfate reduction. **Journal of Environmental Management**, v. 103, p. 15-23, 2012.
- BISWAS, K.C.; WOODARDS, N.A.; XU, H.; BARTON, L.L. Reduction of molybdate by sulfate-reducing bacteria. **BioMetals**, v. 22, p. 131-139, 2009.
- BLOWES, D.W.; PTACEK C.J.; JAMBOR J.L.; WEISNER C.J. The geochemistry of acid mine drainage. **Treatise on Geochemistry**, v.9, p. 149–204, 2003.
- BOSHOFF, G.; DUNCAN, J.; ROSE, P. D. The use of micro-algas biomass as a carbon source for biological sulphate reducing systems. **Water Research**, v. 38, p. 2659-2666, 2004.
- BRIDGE, T.A.M.; WHITE, C.; GADD, G.M. Extracellular metal-binding activity of the sulphate-reducing bacterium *Desulfococcus multivorans*. **Microbiology**, v. 145, p. 2987-2995, 1999.
- CAO, J.; ZHANG, G; MAO, Z.; LI, Y., FANG, Z; YANG, C. Influence of electron donors on the growth and activity of sulfate-reducing bacteria. **International Journal of Mineral Processing**, v. 106-109, p. 58-64, 2012.
- CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of Total Environment**, v. 445-446, p. 385-396, 2013.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997.
- COHEN, R.H. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. **Journal of cleaner production**, v. 14, p. 1146-1157, 2006.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 357/05**. Brasília, DF, mar. 2005.

- CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Influence of liquid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 17, p. 99–105, 2004.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. R. Volatile Acids by Direct Titration. **Journal Pollution Control Federation**, v. 23, n. 4, p. 356-365, 1961.
- DRURY, W.J. Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid substrate reactors. **Water and Environmental Research**, v. 71, p. 1244–1250, 1999.
- ESPOSITO, G.; WEIJMA, J.; PIROZZI, F.; LENS, P.N.L. Effect of the sludge retention time on H<sub>2</sub> utilization in a sulfate reducing gas-lift reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 491-498, 2003.
- FOWLER, T.A.; HOLMES, P.R.; CRUNDWELL, F.K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 257–270, 2001.
- FRIPP, J.; ZIEMKIEWICZ, P.F.; CHARKAVORKI, H. **Acid mine drainage treatment**. EMRRP-SR-14, 2000. Disponível em : <<http://el.erdc.usace.army.mil/elpubs/pdf/sr14.pdf>> . Acesso em: 10 mar. 2015.
- GARDEATORRESDEY, J.L.; PERALTAVIDEA, J.R.; DELAROSA, G.D.; PARSONS, J.G. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 17–18, 2005.
- HAO, T.; XIANG, P.; MACKEY, H. R.; CHI, K.; LU, H.; CHUI, H.; LOOSDRECHT, M. C. M.; CHEN, G. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. **Water research**, v. 65, p. 1-21, 2014.
- HOGSDEN, K.L.; HARDING, J.S. Consequences of acid mine drainage for the structure and function of benthic stream communities: a review. **Freshwater Science**, v. 31, p. 108-120, 2012.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7ed. 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2015.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a Economia Mineral do Estado de Minas Gerais**. 2014. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004355.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2015.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Evolução da produção mineral brasileira**. 2015. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005475.pdf>>. Acesso: 10 mar. 2015
- JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A. M.; DURÁN-BARRANTES, M. M.; BORJA, R., SÁNCHEZ; COLMENAREJO, M. F.; RAPOSO, F. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluente anaerobic treatment: Effect of pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 759-765, 2009.

- JIMÉNEZ-RODRIGUEZ, A.M.; DURÁN-BARRANTES, M.M.; BORJAS, R.; SANCHEZ, E. Biological sulphate removal in acid mine drainage using anaerobic fixed bed reactors with cheese whey as carbon source. **Latin American Applied Research**, v. 40, p. 329-335, 2010.
- JIWAN, S.; KALAMDHAD, A.S. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v.1, p.15–21, 2011.
- JOHNSON, D.B. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. **Water Air Soil Pollution: Focus 3**, p. 47–66, 2003.
- JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. Acid mine drainage remediation options: a review, **Science Total Environmental**, v. 338, p. 3–14, 2005.
- KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. **Engineering in Life Sciences**, v. 7, p. 541-564, 2007.
- KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V.; LENS, P.; POL, L. H.; LETTINGA, G. Mathematical modeling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogen. **Biodegradation**, v. 9, p. 187-199, 1998.
- KNOBEL, A. N.; LEWIS, A. E. A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. **Water Research**, v. 36, p. 257-265, 2002.
- KOLMERT, Å.; JOHNSON, D.B. Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.76, p. 836–843, 2001.
- LAPAKKO, K. **Metal mine rock and waste characterisation tools: an overview**. International Institute for Environment and Development, Minnesota Department of Natural Resources, USA, 2002. Disponível em : <<http://pubs.iied.org/pdfs/G00559.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2015.
- LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 222-234, 2010.
- LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A.P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 452–463, 2007.
- LOGAN, M.V.; REARDON, K.F.; FIGUEROA, L.A.; MCLAIN, J.E.T.; AHMANN, D.M. Microbial community activities during establishment, performance, and decline of bench-scale passive treatment systems for mine drainage. **Water Research**, v. 39, p. 4537–4551, 2005.
- LUTHER, G.W. Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 3193–3199, 1987.

MCKIBBEN, M.A.; BARNES, H.L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 1509–1520, 1986.

MARTINS, M.; FALEIRO M.L.; BARROS, R.J.; VERÍSSIMO, A.R.; COSTA, M.C. Biological sulphate reduction using food industry wastes as carbon sources. **Biodegradation**, v. 20, p. 559-567, 2009.

MIGDISOV, A.A.; WILLIAMS-JONES, A.E.; LAKSHTANOV, L.Z.; ALEKHIN, Y.V. Estimates of the second dissociation constant of H<sub>2</sub>S from the surface sulfidation of crystalline sulfur. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 1713–1725, 2002.

MOHANTY, S.S.; DAS, T.; MISHRA, S.P.; CHAUDHURY, G. R. Kinetics of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction under different growth media by sulphate-reducing bacteria. **BioMetals**, v. 13, p. 73-76, 2000.

MOOSA, S.; NEMATI, M.; HARRISON, S.T.L. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, Part I: Effect of sulphate concentration. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2773-2780, 2002.

MOSES, C.O.; NORDSTROM, D.K.; HERMAN, J.S.; MILLS, A.L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.1, p. 1561–1571, 1987.

MUYZER, G.; STAMS, A.J.M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, p. 441–454, 2008.

NASCIMENTO, M.R.L. **Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica**. 1998. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 1998.

NAZ, N.; YOUNG, H.K.; AHMED, N.; GADD, G.M. Cadmium accumulation and DNA homology with metal resistance genes in sulfate-reducing bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, p. 4610-4618, 2005.

NEVATALO, L.M.; BIJMANS, M.F.M.; LENS, P.N.L.; KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. The effect of sub-optimal temperature on specific sulfidogenic activity of mesophilic SRB in an H<sub>2</sub>-fed membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 363-368, 2010.

O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. I: process disturbance and remediation. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 101-107, 1998.

OYEKOLA, O. O. **An investigation into the relationship between process kinetics and microbial community dynamics in a lactate-fed sulphidogenic CSTR as a function of residence time and sulphate loading**. 2008. 223f. Thesis (Doctoral in philosophy). University of Cape Town, Cape Town, 2008.

OYEKOLA, O. O.; HILLE, R. P.; HARRISON, S. T. L. Kinetic analysis of biological sulphate reduction using lactate as carbon source and electron donor: Effect of sulphate concentration. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4771-4781, 2010.

POINAPEN, J.; WENTZEL, W. C.; EKAMA, G. A. Biological sulphate reduction with primary sewage sludge in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor – Part 1: Feasibility study. **Water S.A.**, v. 35, p. 525-534, 2009.

POLO, B.C.; BEWTRA, J.K.; BISWAS, N. Effect of hydraulic retention time and attachment media on sulfide production by sulfate reducing bacteria. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, p. 47-57, 2006.

POSTGATE, J.R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2th ed. UK: Cambridge University Press, 1984.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 110, p. 48-68, 2012.

RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable Sustainable Energy**, v. 4, p. 135-156, 2000.

REIS, M.A.M.; ALMEIDA, J.S.; LEMOS, P.C.; CARRONDO, M.J.T. Effect of hydrogen sulphide on growth of sulphate-reducing bacteria. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 593-600, 1992.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes. **Journal Water pollution Control Federation**, v. 58. n.5. p.406-411, 1986.

RODRIGUEZ, R. P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 176f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2010.

RODRIGUEZ, R. P., OLIVEIRA, G. H. D., RAIMUNDI, J. M., ZAIAT, M. Assessment as a UASB reactor for the removal of sulfate from acid mine water. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 74, p. 48-53, 2012.

RUIHUA, L.; LIN, Z.; TAO, T.; BO, L. Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p.669–676, 2011.

RZECZYCKA, M.; MIERNIK, A.; MARKIEWICZ, Z. Simultaneous degradation of waste phosphogypsum and liquid manure from industrial pig farm by a mixed community of sulfate reducing bacteria. **Polish Journal of Microbiology**, v. 59, p. 241-247, 2010.

SÁNCHEZ-ANDREA, I.; SANZ, J.L.; BIJMANS, M. F. M.; STAMS, A, J.M. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **Journal of Hazardous**, v. 269, p. 98-109, 2014.

SAND, W.; GEHRKE, T.; JOZSA P.; SCHIPPERS, A. (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 159 -175, 2001.

SAHINKAYA, E.; YURTSEVER, A.; TOKER, Y.; ELCIK, H.; CAKMACI, M.; KAKSONEN, A. H. Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using

laboratory scale sulfate reducing upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Minerals Engineering**, v. 75, p. 133-139, 2014.

SCHROCK, S.; VALLAR, A.; WEAVER, J. The effect of acidic conditions on photosynthesis in two aquatic plants. **J. Hon. Lab Invest**, v. 1, p. 22–26, 2001.

SEELIGER, S., JANSSEN, P.H., SCHINK, B. Energetics and kinetics of lactate fermentation to acetate and propionate via methylmalonyl-CoA or acrylyl-CoA. **FEMS Microbiology**, v. 211, p. 65-70, 2007.

SHEORAN, A.S.; SHEORAN, V.; CHOUDHARY, R.P. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review. **Minerals engineering**, v. 23, p. 1073-1100, 2010.

SIMATE, G.S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1785 -1803, 2014.

SINGH, R.; GAUTAM, N.; MISHRA, A.; GUPTA, R. Heavy metals and living systems: an overview. **Indian Journal of Pharmacology**, v. 43, p. 246–253, 2011.

SIPMA, J.; OSUNA, M.B.; LETTINGA, G.; STAMS, A.J.M.; LENS, P.N.L. Effect of hydraulic retention time on sulfate reduction in a carbon monoxide fed thermophilic gas lift reactor. **Water Research**, v. 41, p. 1995-2003, 2007.

TIWARI, R.; AMETA, S.C.; SHARMA, M.K. Effect of photocatalytic treatment on quality parameters of *Rhodamine B*. **Journal of Environmental Research And Development**, v. 6, p. 82-85, 2011.

UTGIKAR, V.P.; CHEN, B.Y.; CHAUDHARY, N.; TABAK, H.H.; HAINES, J.R.; GOVIND, R. Acute toxicity of heavy metals to acetateutilizing mixed cultures of sulfate-reducing bacteria: EC100 AND EC50. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, p. 2662-2669, 2001.

UTGIKAR, V.P.; HARMON, S.M.; CHAUDHARY, N.; TABAK, H.H.; GOVIND, R.; HAINES, J. R. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, p. 40–48, 2002.

VEEKEN, A. H. M.; VRIES, S.; VAN DER MARK, A.; RULKENS, W. H. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. **Separation Science & Technology**, v. 38, p. 1-19. 2003.

VIEIRA, B. F. **Precipitação de metais provenientes de drenagem ácida de minas por sulfeto gerado por via biológica**. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

VISSER, A. 1995. **The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater**. Doctoral thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1995.

XINGYU, L.; GANG, Z.; XIAOQIANG, W.; LAICHANG, Z.; JIANKANG, W.; RENMAN, R. A novel low pH sulfidogenic bioreactor using sludge as carbon source to treat acid mine

drainage (AMD) and recovery metal sulfides: Pilot scale study. **Mineral Engineering**, v. 48, p. 51-55, 2013.

ZHANG, M.; WANG, H. Organic wastes as carbon sources to promote reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 81-90, 2014.

WEIJMA, J.; GUBBELS, F.; HULSHOFF POL, L.W.; STAMS, A.J.M.; LENS, P.; LETTINGA, G. Competition for H<sub>2</sub> between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor. **Water Science & Technology**, v. 45, p. 75-80, 2002.

WHITE, C. AND GADD, G.M. Mixed sulphate-reducing bacterial cultures for bioprecipitation of toxic metals: factorial and response-surface analysis of the effects of dilution rate, sulphate and substrate concentration. **Microbiology**, v. 142, p. 2197-2205, 1996.