

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MIRABELLE PEROSSI CUNHA

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)
EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)**

Poços de Caldas/MG

2015

MIRABELLE PEROSI CUNHA

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)
EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)**

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Renata Piacentini Rodriguez

Poços de Caldas/MG

2015

C972t Cunha, Mirabelle Perossi.

Tratamento biológico de drenagem ácida de minas (DAM) em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) / Mirabelle Perossi Cunha. – Poços de Caldas, 2015.

84 f. -

Orientadora: Renata Piacentini Rodriguez.

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

1. Minas – Drenagem. 2. Águas residuais. 3. Biorremediação. 4. Tratamento Biológico. I. Rodriguez, Renata Piacentini. II. Título.

CDD: 622.5

MIRABELLE PEROSSI CUNHA

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)
EM REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)**

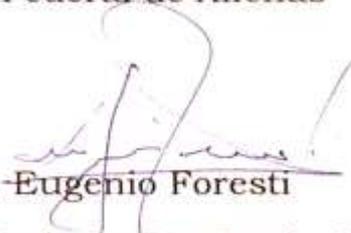
A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 23 de julho de 2015.



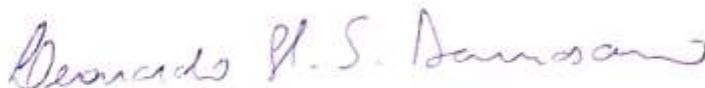
Prof (a) Dr (a). Renata Piacentini Rodriguez

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL



Prof (a) Dr (a). Eugenio Foresti

Instituição: Universidade de São Paulo- USP



Prof (a) Dr (a). Leonardo Henrique Soares Damasceno

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL

DEDICATÓRIA

*À minha mãe, eterna companheira...
(in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde e força para superar as dificuldades e me guiar na realização dos meus sonhos.

A meu pai e irmãos, os quais eu amo muito, pela paciência e amor incondicional. Vocês são meu porto seguro, alicerce da minha alma, que me deram apoio e incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Às minhas tias, tios e primos por todo carinho, amor, e por entenderem minhas ausências nos almoços de domingo.

À minha querida orientadora e amiga, professora Renata, por me acolher desde a iniciação científica, me mostrar que meus sonhos poderiam ser realizados e ter acreditado em mim quando eu não acreditava. Agradecer por toda paciência, carinho, dedicação, confiança, conhecimentos transmitidos, lições de vida e oportunidades. Você é um grande exemplo de professora, mestre e doutora. Tenho orgulho de tudo que aprendi e da forma com que aprendi. Seus conselhos me fizeram ver a vida de forma mais leve e ser uma pessoa melhor. Sou eternamente grata por Deus ter te colocado em meu caminho para me guiar nesses últimos anos.

Aos professores Marcos, Gunther, Leonardo, Eugenio, Rogers, Marcelo, Rafael, Patrícia e Luiz Felipe, por transmitirem seus conhecimentos, ajudarem na parte experimental e na escrita desta dissertação.

Gostaria de agradecer também a querida professora Giselle por todo carinho, amizade e conhecimentos transmitidos em todos esses anos de UNIFAL.

Um agradecimento especial ao professor Gustavo que vivenciou de perto minhas aflições e sempre dava dicas para aprimorar meu trabalho. Sua participação foi imprescindível para a realização deste trabalho. Obrigada por tudo!

Aos colegas de mestrado e laboratório Gabriel, Gabriela, Elias, Elis, Carolina, Rafaela, Karl, Karina, Ana Caroline, Simone, Luana, Mariana, Marina, Cíntia, Elise e Cláudio, por toda ajuda nos momentos de dúvida e desespero. Sentirei falta das grandes amigas que construí com vocês. Boa sorte e sucesso à todos!!

À Marcela que se tornou uma grande amiga, cuidou de mim quando precisei e compartilhou das aflições do mestrado. Quantos dias tentando ajustar os dados das cinéticas e o *Orange* não ajudava...(hahaha) Obrigada pelos momentos de alegria e diversão!

À Angélica, companheira de reator, amiga de iniciação e mestrado, e querida vizinha que me ajudou nos últimos detalhes da dissertação. E ao Rafael, também companheiro de reator, por toda paciência, dedicação e amizade. Vocês me proporcionaram momentos de grande aprendizado interior e mostraram que o trabalho em grupo é muito mais prazeroso. Sucesso para vocês!!!

Às minhas grandes amigas Jéssica, Patrícia e Paula que foram e serão sempre as melhores. Obrigada por toda paciência, palavras de incentivo e por me fazerem uma pessoa melhor. Vocês são maravilhosas, exemplos de determinação, dedicação e amor por tudo e por todos. Desejo todo o sucesso e felicidade dessa vida!

À Caroline por todas as conversas divertidas e construtivas. Rachel por todas as caminhadas e comilanças pós-laboratório. Marina por entender minhas ausências, e à Pâmela pelo incentivo nas horas de desânimo. Obrigada pela amizade e carinho de vocês!

Ao porteiro, Sr. Luiz, por todos os “bom dia” que me faziam entrar na UNIFAL com um sorriso no rosto.

Ao grupo de técnicos, às meninas da limpeza e à Thais e ao Giovani, por todo carinho.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

Deixo registrado o meu muito obrigada a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação e de mais esta conquista na minha vida.

Nossos sonhos realizam-se à medida que avançamos num veículo feito de persistência, com motor movido à coragem e com a força de vontade rodando no lugar dos pneus.

(Michele Bertolotti)

RESUMO

A drenagem ácida de minas (DAM) é um grave problema ambiental proveniente das indústrias de mineração, pois possui altas cargas de sulfato, elementos tóxicos e metais pesados, que podem provocar doenças nos seres humanos ou causar a morte de vidas aquáticas. Sua geração acontece quando minerais sulfetados, principalmente a pirita (FeS_2), são oxidados na presença de água, oxigênio e bactérias, levando a produção de íons H^+ . A fim de contornar as desvantagens de custo e baixa remoção de sulfato do tratamento convencional, estudos têm sido conduzidos com diferentes configurações de reatores anaeróbios para o tratamento biológico através da utilização das bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estas convertem o sulfato presente na água, junto com uma fonte de carbono (doador de elétron), produzindo H_2S , que é utilizado para a precipitação dos sulfetos metálicos insolúveis, além de, naturalmente, aumentar o pH para próximo de neutro devido a produção de HCO_3^- . O reator utilizado no presente trabalho foi um reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) com capacidade total de 10 l, sendo montado com 4,5 l de volume útil líquido e 4,5 l de biomassa granular proveniente de um reator metanogênico. Etanol foi utilizado como fonte única de carbono e energia, na relação DQO/ SO_4^{2-} de 1,0. Os parâmetros de avaliação da operação do reator foram a carga volumétrica de sulfato (CVS), tempo de detenção hidráulica (TDH) e adição de metais. Os resultados obtidos indicaram um aumento da remoção média de sulfato de $(48 \pm 13) \%$ para $(77 \pm 8) \%$ quando o TDH foi mudado para 16h e a CVS subiu para $0,75 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Com a redução do TDH para 12h (CVS de $3,00 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$), a remoção de sulfato atingiu $(80 \pm 9) \%$. A remoção de metais cujas concentrações eram 100 mg l^{-1} de Fe^{2+} , 20 mg l^{-1} de Zn^{2+} e 5 mg l^{-1} de Cu^{2+} , estiveram acima de 96% em todas as condições avaliadas. Para os 533 dias de operação, o pH efluente médio esteve entre $(6,3 \pm 0,6)$, e a remoção média de DQO foi de $(85 \pm 8) \%$. A análise de parâmetros cinéticos de remoção de sulfato se mostraram bastantes satisfatórios, com um k_{ap} no valor de $(2,8 \pm 0,6) \text{ h}^{-1}$ para o TDH de 16h e CVS de $0,75 \text{ g l}^{-1}$ e adição de Fe, Zn e Cu,

e melhor $v_{média}$ ($1622,0 \pm 267,8$) $\text{mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando a carga de sulfato foi de 1500 mg l^{-1} e TDH de 16h com adição de Fe, Zn e Cu simultaneamente.

Palavras-chave: Drenagem Ácida de Minas (DAM). Tratamento Biológico. Sulfetogênese. Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). Reator UASB. Remoção de Metais.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is a serious environmental problem from mining industries, because they have high loads sulfate, toxic elements and heavy metals that can cause disease in humans or cause death of aquatic life. Your generation occurs when sulphide minerals, mainly pyrite (FeS_2), are oxidized in the presence of water, oxygen and bacteria, producing H^+ ions. In order to get around the disadvantages of cost and low sulfate removal of the conventional treatment, studies have been made with different configurations of reactors for anaerobic biological treatment using the sulphate reducing bacteria (BRS). These convert the sulfate presente in the water, together with a carbon source (electron donor), producing H_2S which is used for the precipitation of insoluble metals sulfides, in addition, naturally increase the pH to around neutral due to production HCO_3^- . The reactor used in this work was a UASB (upflow anaerobic sludge blanket) with total capacity of 10 liters and was set up with 4.5 liters of liquid volume and 4.5 liters of granular biomass from a methanogenic reactor. Ethanol was used as a unique source of carbon and energy in the ratio $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ used of 1.0. The evaluation parameters of reactor operation were the volumetric sulfate loading (VSL), hydraulic retention time (HRT) and metals addition. The results indicate an increased mean removal sulfate of (48 ± 13) % to (77 ± 8) % when the HRT was changed to 16 h and CVS increased to $0,75 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. By reducing the HRT to 12 h (VSL $3,00 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$), the sulfate removal reached (80 ± 9) %. The removal of metals whose concentrations were $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ and $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, were above 96% in all conditions evaluated. In 533 days of operation, the effluent pH was between (6.3 ± 0.6) , and the COD removal was (85 ± 8) %. The analysis of the kinetic parameters sulfate removal proved quite satisfactory with a value of k_{ap} $(2.8\pm 0.6) \text{ h}^{-1}$ for the HRT of 16h and VSL of $0,75 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ with addition of Fe, Zn and Cu, and the best v_{media} was $(1622.0\pm 267.8) \text{ mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ when sulfate load was 1500 mg l^{-1} and HRT of 16 h with Fe, Zn and Cu added simultaneously.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD). Biological Treatment. Sulfidogenesis.
UASB Reactor. Metals Removal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Variação de energia livre de Gibbs para as principais rotas de degradação anaeróbia da matéria orgânica.....	29
Tabela 5.1 - Composição da DAM sintética.	38
Tabela 5.2 - Fases e suas peculiaridades.	40
Tabela 6.1- Resultados médios de remoção de sulfato e DQO em cada fase, com seus respectivos desvios padrão.....	48
Tabela 6.2 - Resultados obtidos pela Equação 6.1 através do conceito de fluxo de elétrons.....	53
Tabela 6.3 - Remoção de sulfato, DQO e metais nas Fases V-X.....	57
Tabela 6.4 - Remoção de sulfato, DQO e metais nas Fases VII, IX e X.....	61
Tabela 6.5 - Resultados obtidos nas Fases III e IV na presença do tanque de precipitação e recirculação do efluente.	65
Tabela 6.6 - Parâmetro cinético (k_{ap}), concentração de sulfato residual (S_R) dado pelo ajuste cinético, remoção média de sulfato nas fases e remoção de sulfato em 1h dado pelo perfil. Dados obtidos das fases I, II, V, VII, VIII, IX.....	68
Tabela 6.7- Parâmetros cinéticos (k_{ap} e $v_{média}$), concentração de sulfato residual dado pelo ajuste cinético nas fases avaliadas. Dados obtidos das fases I, II, V, VII, VIII, IX.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Etapas de degradação da matéria orgânica na presença de sulfato.	30
Figura 5.1 - Fluxograma representativo das etapas do trabalho.	34
Figura 5.2 – Reator UASB sem a presença do tanque de precipitação dos metais.	35
Figura 5.3 – Reator UASB com a presença do tanque de precipitação de metais.	36
Figura 6.1- Análises de pH (pH versus Tempo) e de sulfato, sulfeto e DQO (Concentração versus Tempo) para os 533 dias de operação do reator, com incerteza de 5%.	46
Figura 6.2 - Consumo de sulfato no TDH de 24h, incerteza de 5%.	47
Figura 6.3 – Remoções médias de sulfato e DQO em função dos três TDH estudados (24h, 16h e 12h).	49
Figura 6.4- Remoções de ferro em função do TDH de 16h (Fases V-IX) e 12h (Fase X).	50
Figura 6.5 - Cargas de sulfato volumétricas pela remoção de sulfato com seus respectivos desvios padrão. Representação da Fase I no primeiro ponto ou <i>box</i> , no segundo, Fases II a VII; terceiro ponto indica a Fase VIII, o quarto a Fase IX e o último a Fase X.	50
Figura 6.6- Gráfico representativo da porcentagem de DQO utilizada via sulfetogênese com relação às CVS aplicadas no reator.	53
Figura 6.7 – Gráfico representativo que maiores CVS implicaram em maiores cargas de sulfato e DQO removidas.	54
Figura 6.8 - Cargas de DQO volumétricas pela remoção de DQO. Representação da Fase I no primeiro ponto ou <i>box</i> , no segundo, Fases II a VII; terceiro indica a Fase VIII, o quarto a Fase IX e o último a Fase X.	55
Figura 6.9 - Gráfico Box-plot mostrando o comportamento dos dados em cada fase quanto à remoção de sulfato e DQO.	56
Figura 6.10 - Gráfico de geração de sulfeto em mg l^{-1} nos 533 dias de operação do reator, com incerteza de 5%.	57
Figura 6.11- Gráfico de remoção de DQO <i>versus</i> remoção de sulfato para cada fase.	59
Figura 6.12- Resultado análise do biogás coletado do separador trifásico em mol l^{-1} , com incerteza de 5%.	62
Figura 6.13- Resultado análise do biogás coletado do separador trifásico em %.	63
Figura 6.14- Balanço da quantidade de DQO que foi utilizada via sulfato ou via metano.	64
Figura 6.15 - Fotos da formação de ferro férrico na parede do tanque de precipitação.	65
Figura 6.16 - Distribuição dos dados em gráfico box-plot para as Fases III e IV.	66
Figura 6.17- A Curva C e a Curva E representam a resposta ao estímulo de grau no reator UASB utilizando TDH de 12h.	67

Figura 6.18- Gráfico representativo do consumo de DQO em mg l ⁻¹ em que é o possível responsável por gerar o sulfato residual. As incertezas consideradas foram: 10% para as Fases I, II, V; 2% para a Fase VII e VIII; 5% para a Fase IX.....	69
Figura 6.19 – Ajustes cinéticos feitos pelos perfis das Fases I, II, V, VII, VIII e IX. As incertezas consideradas foram: 10% para as Fases I, II, V; 2% para a Fase VII e VIII; 5% para a Fase IX.	70
Figura 6.20- Gráfico da CVS removida pela velocidade média para cada fase analisada.	72
Figura 6.21- Gráfico da CVS aplicada pela velocidade média para cada fase analisada.	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1	Drenagem Ácida de Mina(s).....	19
3.2	Tratamento da Drenagem Ácida de Minas	22
3.2.1	Tratamento físico-químico	22
3.2.2	Tratamento biológico	23
3.3	Bactérias Redutoras de Sulfato ou Microrganismos Redutores de Sulfato.....	27
4	CONSIDERAÇÕES RELEVANTES	32
5	MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1	Fluxograma de montagem e operação do reator UASB.....	33
5.2	Reator UASB.....	35
5.3	Tanque de precipitação	36
5.4	Inóculo e Doador de Elétrons	37
5.5	Drenagem Ácida de Minas Sintética	37
5.6	Análises físico-químicas	38
5.7	Operação do reator UASB.....	39
5.8	Ensaio Hidrodinâmico.....	41
5.9	Perfis e Análise Cinética	44
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	Panorama Geral da Operação do Reator	45
6.2	Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da carga volumétrica de sulfato (CVS) aplicada.....	47

6.2.1 Tempo de detenção hidráulica (TDH)	47
6.2.2 Carga volumétrica de sulfato (CVS)	50
6.2.3 Comparação entre as fases com base na mudança do TDH e CVS	55
6.3 Avaliação da remoção de metais (Fases V-X).....	56
6.3.1 Remoção de metais nas Fases V- VII	57
6.3.2 Remoção de metais nas Fases VIII, IX e X	60
6.3.3 Análise do biogás das Fases III- IX	61
6.4 Efeito da recirculação do efluente (Fases III e IV)	64
6.5 Ensaio hidrodinâmico	66
6.6 Cinética de Consumo de Sulfato.....	68
7 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Indústrias de mineração sofrem com um grave problema ambiental chamado de drenagem ácida de minas (DAM). Esta é originada quando compostos contendo enxofre, principalmente a pirita (FeS_2), reagem com água pluvial gerando ácido sulfúrico, causando um abaixamento do pH e solubilizando os metais presentes nas rochas e solos.

O efluente tem como características a alta carga de sulfato, baixa alcalinidade e alta condutividade. Além da presença de elementos tóxicos e metais pesados que podem provocar doenças nos seres humanos e a morte de vidas aquáticas, através poluição de corpos hídricos e do meio ambiente (HOGSDEN; HARDING, 2012).

Segundo a resolução CONAMA n° 430/11 que complementa e altera a resolução n° 357/05, art. 12 e 16 do cap. II, o descarte de efluentes nos corpos de água deve obedecer aos padrões de qualidade de água e atender às condições previstas na lei. Perante essas exigências, existem duas formas disponíveis para o tratamento da DAM, por meio de processos físico-químicos ou biológicos.

Os processos físico-químicos são os mais antigos e envolvem elevação de pH por compostos alcalinos, enquanto os biológicos acontecem através da redução biológica de sulfato com possibilidade de recuperação de metais. A grande vantagem deste último é devido à capacidade das bactérias redutoras de sulfato (BRS) metabolizarem desde hidrogênio, ácidos carboxílicos, álcoois, açúcares e aromáticos substituídos (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007).

Estudos têm sido feitos com diferentes configurações de reatores anaeróbios, entre eles, o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), para o tratamento biológico de tal efluente da indústria de mineração a fim de avaliar parâmetros importantes, como a influência da relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$, concentração de sulfato aplicada, tempo de detenção hidráulica (TDH) e outros.

A finalidade de tais estudos são para averiguar quais combinações devem ocorrer para que se tenha a maior remoção de sulfato, maior

precipitação de metais provenientes do sulfeto gerado e maior consumo de compostos orgânicos, implicando em um tratamento mais eficiente que possa atingir os padrões especificados por órgãos ambientais.

Diante disso, estudou-se o reator UASB para o tratamento biológico de DAM sintética com variação do TDH, aumento a carga de sulfato aplicada e avaliação da remoção de metais como ferro, cobre e zinco, a fim de verificar o desempenho do reator quanto à remoção de sulfato em tais quesitos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do reator UASB no tratamento anaeróbio da DAM sintética relativo à remoção de sulfato, de forma a estabelecer as condições operacionais ótimas do processo.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a influência da mudança no tempo de detenção hidráulico (TDH), de 24h para 16h e depois para 12h, quanto à remoção de sulfato (SO_4^{2-});
- b) Avaliar como o aumento da carga de sulfato de 500 mg l^{-1} para 1000 mg l^{-1} e depois para 1500 mg l^{-1} implicaria na remoção de sulfato;
- c) Avaliar a remoção dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} nas condições de operação estudadas e como isso afetaria a remoção de sulfato;
- d) Avaliar a viabilidade da recirculação do efluente no reator anaeróbio sobre a remoção de sulfato e metais;
- e) Avaliar cinética de consumo de sulfato em face da mudança de TDH, aumento da concentração de sulfato e adição de metais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Será abordada neste capítulo uma revisão da literatura pertinente ao presente estudo, como a problemática ambiental em torno do efluente drenagem ácida de mina(s), os tratamentos disponíveis e a importância das bactérias redutoras de sulfato no tratamento biológico.

3.1 Drenagem Ácida de Mina(s)

Drenagem ácida de mina (DAM) é um efluente da indústria de mineração que tem sido bastante destacado em diversos países do mundo. Nos Estados Unidos da América, de acordo com Rimstidt e Vaughan (2014), mais de 15.000 quilômetros de rios estão poluídos pela DAM devido à mineração de metais e carvão. Além disso, em muitos casos, as minas já foram fechadas, porém ainda geram essa água ácida.

O processo de geração da DAM acontece pela associação de processos químicos e biológicos a partir de minerais contendo sulfeto presentes em rejeitos ou estêreis da mineração. Estes são oxidados naturalmente por água, oxigênio e atividade bacteriana, produzindo H^+ , que resulta em redução do pH do meio e proporciona uma água rica em sulfato com metais dissolvidos, principalmente o ferro proveniente da pirita (FeS_2), e carbonatos (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007).

A presença de metais pesados e elementos tóxicos inviabilizam o uso da DAM para alguns fins, pois podem prejudicar formas aquáticas, causando até a sua morte, além de causar doenças ao homem proveniente da cadeia alimentar, quando o homem se alimenta do peixe contaminado com metais pesados (GRAY, 1997).

Os efeitos da DAM sobre ecossistemas aquáticos que merecem destaque são: (a) impacto a comunidades devido a níveis letais de metais pesados e baixo pH que acarretam a diminuição na riqueza e diversidade da biota, (b) seleção das comunidades compostas por organismos tolerantes que

são capazes de sobreviver em tais condições, e (c) podem ocorrer alterações nos ciclos de nutrientes e alterações abióticas (GRAY, 1997).

As características de tal efluente podem variar de acordo com a região que é estudada. Tomando como exemplo a África do Sul, na área de Witwatersrand, o pH pode variar entre 2,8-6,65, a condutividade elétrica de 216 a 510 mS/cm, sulfato 1037-4010 mg l⁻¹, ferro 38-1010 mg l⁻¹, cobre 0,03-2,948 mg l⁻¹, cobalto 0,0012-17,11 mg l⁻¹, manganês 0,4-68,30 mg l⁻¹ e níquel 0,5-71 mg l⁻¹ (DWA, 2010; TUTU, MCCARTHY, CUKROWSKA, 2008).

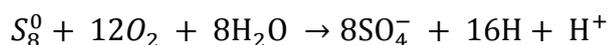
Além do elemento ferro originário da pirita, outros elementos podem compor a DAM, como cálcio, magnésio, potássio, sódio, manganês, e metais como zinco, cobre, cádmio, chumbo, cobalto, níquel, arsênio, estanho e selênio. O fator determinante para a composição dos elementos presentes na DAM é o solo e o intemperismo. Todavia, o processo de extração e o beneficiamento dos minerais é o que causa a poluição do meio ambiente (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006; NTULI; THABO, 2014).

Outro composto que merece destaque é o sulfato, pois sua ingestão pode causar um efeito laxativo ao homem, bem como provocar incrustações nas caldeiras e trocadores de calor das indústrias (CETESB, 2014). Diante disso, o seu descarte no meio ambiente deverá envolver processos de transformação em compostos inertes.

O enxofre é considerado o elemento mais abundante na Terra que pode ser transformado tanto quimicamente como biologicamente. Ele está presente nas rochas e sedimentos, em diferentes estados de oxidação, podendo ser de valência -2 (H₂S) a +6 (SO₄²⁻), ou em várias formas químicas como cisteína, sulfato e sulfeto.

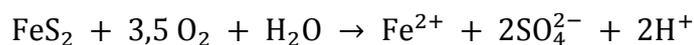
A transformação química dos elementos de enxofre envolve reações de oxidação e redução do ciclo do enxofre, em que o íon sulfato (SO₄²⁻) é comumente o produto final. O processo pode ser natural ou causado por ações antropogênicas, através de erupções vulcânicas e queima de combustíveis. Este último gera grandes quantidades de dióxido de enxofre no meio ambiente, levando a produção de chuva ácida, um grave problema ecológico (LENS; KUENEN, 2001).

Além dos processos relatados, incluem-se os processos biológicos de modificação do enxofre que acontecem através de microrganismos como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *Leptospirillum fer-rooxidans* e *L. ferriphilum* responsáveis por catalisar as reações de oxidação e redução do ciclo de enxofre, oxidando o enxofre elementar a sulfato de acordo com a Equação 3.1 (JOHNSON; HALLBERG, 2008).



3.1

Especificamente no caso da geração de DAM, segundo Akcil e Koldas (2006), a reação que descreve a oxidação química da pirita na presença de água e oxigênio, gerando o sulfato e H^+ é:



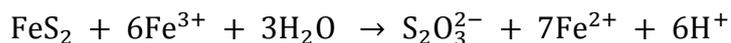
3.2

Outra forma de oxidar a pirita através do ferro férrico (Fe^{3+}) é em condições anóxicas em presença de água, de forma que a reação ocorre de maneira bem mais rápida do que quando há presença de oxigênio molar, de 18 a 170 vezes mais rápido (EQUAÇÃO 3.3).

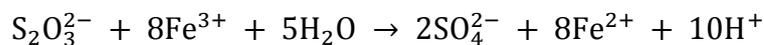


3.3

A Equação 3.4 apresenta a conversão parcial da pirita em tiosulfato e, posteriormente, o restante é oxidado pela reação 3.6 a sulfato, novamente pelo ataque do íon ferro férrico, tendo como produto final da reação total, o ácido sulfúrico (SÁNCHEZ- ANDREA et al., 2014).



3.4



3.5

3.2 Tratamento da Drenagem Ácida de Minas

Neste item serão discutidos sobre os dois tratamentos disponíveis para a drenagem ácida de minas, destacando suas vantagens e desvantagens.

3.2.1 Tratamento físico-químico

O método de tratamento físico-químico, dito como o convencional da DAM, pode ser por meio da precipitação química (BOLOGO; MAREE; CARLSSON, 2012), troca iônica (GAIKWAD et al., 2010) e osmose reversa (ZHANG et al., 2007).

O processo ocorre em reatores químicos por meio da neutralização e precipitação dos hidróxidos metálicos trivalentes, de Fe e Al com a utilização do calcário como reagente alcalino (BIGHAM; NORDSTROM, 2000; HAO, 2000). A reação que acontece dentro dos reatores é entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaO , que reagem com o sulfato presente na água, formando um precipitado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aumentando o pH do meio.

Outros metais bivalentes podem estar presentes na DAM como Zn e Mn, e concentrações menores de Cd, Co, e Ni. Para obter a precipitação induzida destes últimos, o valor do pH deve estar entre 8 e 10. No entanto, a adição de calcário resulta normalmente em pH entre 6 e 7 (CORTINA et al., 2003), sendo um problema deste tratamento para tais elementos.

Heviánková et al. (2014) estudaram um novo método de tratamento da DAM correspondente ao processo físico-químico com cinzas de madeira. A justificativa da pesquisa é que na composição da madeira, existem reagentes como o CaO , que é o responsável pelo tratamento. Os resultados

laboratoriais obtidos indicaram que, comparado com o hidróxido de cálcio, a cinza se mostrou eficiente na remoção de alguns metais.

De acordo com Cipriani (2002), foram gastos US\$1.191.634,00 na Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) de Caldas - MG, para a compra de cal hidratada e agente floculante no decorrer de sete anos de tratamento dos resíduos de minas de urânio, o que é de grande preocupação para a INB-Indústrias Nucleares do Brasil, já que tal valor poderia ter outro destino; investimentos em melhorias de produção e infraestrutura.

Para tanto, a grande adversidade do tratamento físico-químico é o alto custo dos reagentes químicos (BAI et al., 2013) que inviabiliza o processo pela precipitação de hidróxidos para tratamento da DAM.

Duas outras desvantagens do tratamento são a baixa eficiência na remoção de sulfato e a produção de lodo que deve ter disposição adequada (GARCIA et al., 2001; GHAEDI et al., 2006), não podendo ser descartado em praias, mares ou quaisquer corpos hídricos, ou ter seu lançamento *in natura* a céu aberto, conforme previsto na lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010.

Marcello et al. (2008) menciona que o lodo gerado tem de 2-5% de sólidos, elevadas concentrações de ferro e de alumínio, e menores concentrações de manganês, zinco. Uma forma de contornar esse problema tem sido utilizar o lodo para a produção de coagulantes (RAO et al., 1992), nanopartículas de óxido férrico (WEI; VIADERO, 2007), e pigmentos inorgânicos (HEDIN, 2002; MARCELLO et al., 2008).

3.2.2 Tratamento biológico

Edwards et al. (2000) foram os primeiros a isolarem a arqueobactéria *Ferroplasma acidarmanus* em área de DAM na Califórnia – EUA, em pH de aproximadamente 0,5. Este organismo é capaz de oxidar o ferro e crescer em pH igual a zero.

Devido às condições extremas de crescimento e atividade, a arqueobactéria citada não oferece vantagem tecnológica ao tratamento biológico. Para contornar tal problema, tem-se utilizado da redução de

sulfato a sulfeto, em condições anaeróbias, realizada através de um grupo de microrganismos denominados bactérias redutoras de sulfato (BRS).

O grande propósito da redução de sulfato é utilizar o sulfeto produzido, que é tóxico, potencialmente corrosivo, tem odor desagradável, e faz com que a demanda de oxigênio aumente, diminuindo sua disponibilidade para organismos aeróbios em um corpo hídrico (OLIVEIRA, 2010), seja reagente para remoção de metais através da precipitação de sulfetos metálicos insolúveis, a fim de mitigar a poluição do corpo hídrico.

O tratamento biológico pode ser passivo (leitos de infiltração, lagoas anóxicas e *wetlands*) ou ativo (reatores bateladas, bateladas sequenciais, UASB, filtro anaeróbios e outros), e acontecem por meio do enriquecimento da atividade microbiana (KAKSONEN; PUKAKKA, 2007). Comparado ao tratamento químico convencional, que obtém uma redução de sulfato no valor de 1500 mg l⁻¹, o tratamento biológico pode atingir concentrações de efluente muito mais baixas, ou seja, menores que 250 mg l⁻¹, e as remoções de metais são praticamente totais.

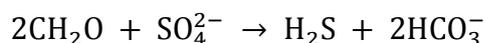
Os tratamentos passivos têm sido desenvolvidos desde 1982 (O'SULLIVAN; MURRAY; OTTE, 2004) e sucedem basicamente com o enriquecimento da atividade microbiana através da injeção de substrato adequado ou pela inserção de barreiras permeáveis reativas (BENNER et al., 1999). Um ponto positivo de tal processo é que oferece baixo custo e manutenção fácil, além de permitir o uso em áreas de mineração remotas. Todavia, demandam áreas extensas, apresentam maior dificuldade para recuperação dos metais e estão mais sujeitos às variações sazonais.

Os tratamentos ativos surgiram como forma de contornar as desvantagens dos tratamentos passivos e diversos tipos de reatores têm sido propostos na literatura para redução biológica de sulfato (LIMA et al., 1996), entre eles, o reator UASB (RODRIGUEZ et al., 2012). Sua vantagem é a conversão do sulfeto a enxofre elementar que pode ser separado do processo por meio de sedimentação do efluente e pode ser utilizado como fertilizante ou matéria-prima para a produção de ácido sulfúrico (CELIS-GARCÍA; GONZÁLEZ-BLANCO; MERAZ, 2008; VAN LIER, et al., 2001).

Segundo Kaksonen e Pukaka (2007), os tratamentos biológicos que se fundamentam no consumo de acidez; podem acontecer por fotossíntese, desnitrificação (JOHNSON, 1995), amonificação, metanogênese e a redução dos íons ferro e sulfato (WHITE et al., 1997). Esses tratamentos incluem: biosorção, acúmulo intracelular, complexação, oxidação-redução, metilação combinada com volatilização e precipitação extracelular.

Dentre os diversos processos e tipos, a redução de sulfato, através de reações de oxidação-redução, tem tido maior destaque já que remove a acidez junto com a remoção de sulfato e metais. Estes podem ocorrer de forma simultânea ou separadamente. Quando separados, alivia-se a toxicidade das BRS devido ao sulfeto (BRATKOVA; KOUMANOVA; BESCHKOV, 2013).

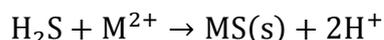
A Equação 3.6 representa o processo da geração de alcalinidade pela produção de HCO_3^- neste tipo de tratamento.



3.6

em que CH_2O representa genericamente a molécula do doador de elétron, visto que a água residuária da mineração é pobre em substratos orgânicos e a suplementação de uma fonte de carbono e energia é necessária para promover a produção do H_2S (KOLMERT; JOHNSON, 2001).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido pela reação 3.6 precipita os metais em solução, gerando sulfetos com baixa solubilidade (EQUAÇÃO 3.7):

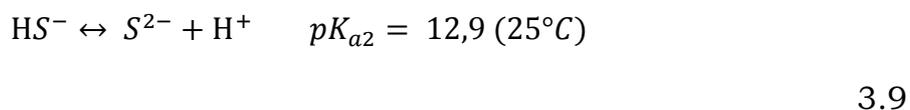
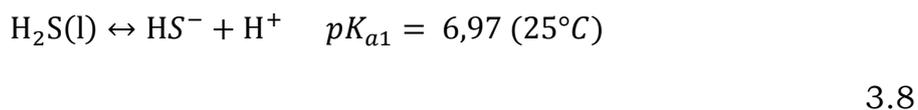


3.7

sendo M^{2+} metais como o Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ag^{2+} .

O pH é um fator importante para o processo de tratamento, pois influencia diretamente a remoção de sulfato e metais, que pode estar

intimamente ligada ao pH ótimo da atividade das BRS que se encontra entre 6,0-9,0 (POSTGATE, 1979), ou ao equilíbrio químico do H₂S (EQUAÇÕES 3.8 e 3.9) que interfere no metabolismo das coenzimas e desnaturação das proteínas pela precipitação de íons metálicos nos sítios ativos. O H₂S pode afetar a assimilação de enxofre e o pH intracelular.



Na Equação 3.8, em que o pKa encontra-se próximo de 7,0, pequenas variações de pH (6,0-8,0) levam ao deslocamento do equilíbrio para a produção de H₂S na forma dissociada (KAKSONEN; PUKAKKA, 2007).

Existem vários autores estudando o emprego da remoção de sulfato em processos anaeróbios relacionados à DAM e os resultados têm sido promissores. A exemplo, pode-se citar Bekmezci et al. (2011) que usou o reator anaeróbio compartimentado com DAM sintética, pH variando de 3,0 a 6,5, carga de sulfato de 3000-3500 mg l⁻¹, utilizando etanol como fonte de carbono.

Os autores observaram que a maior carga de sulfato aplicada foi a que apresentou maior remoção de sulfato, chegando a 88%, quando o pH era de 3,0 e a relação DQO/SO₄²⁻ de 0,737. Ademais, a remoção de DQO esteve próxima a 98% e a remoção foi praticamente completa para os metais, exceto para manganês (25-77%).

A eficiência de 100% na remoção de sulfato foi obtida por Neculita e Zagury (2008) quando operaram reatores em batelada por um período de 152 dias para o tratamento de DAM real utilizando compostos complexos como doadores de elétrons. Além disso, eles ressaltam que as relações C/N e DQO/SO₄²⁻ são parâmetros chaves na biodegradabilidade de compostos orgânicos quando sulfato for o receptor de elétron principal.

No Brasil, Rodriguez et al. (2012) estudaram o reator UASB no tratamento da DAM real, em escala de bancada, usando o etanol como fonte externa de carbono, TDH de 24 horas e temperatura de 30°C. Os resultados se mostraram bastantes satisfatórios e com altas taxas de conversão de sulfato e DQO. Para a relação de 0,67, a remoção de sulfato foi de 46,3% e remoção de DQO de 51,4%. Com o aumento da relação para 1,0, a remoção de sulfato foi para 85,6% e de DQO para 67,4%.

Sahinkaya et al. (2015) tiveram como resultados do tratamento biológico de DAM sintética em um reator UASB e, usando etanol como fonte de carbono, remoção de sulfato de acima de 90% e remoções de Cu, Zn e Ni praticamente totais. Todavia, Fe não foi completamente removido durante a alta remoção de As pela insuficiência de sulfeto dissolvido.

3.3 Bactérias Redutoras de Sulfato ou Microrganismos Redutores de Sulfato

As bactérias redutoras de sulfato (BRS), ou os microrganismos redutores de sulfato (MRS), são microrganismos encontrados na natureza em reservatórios de petróleo, desempenhando um grande papel em ciclos biogeoquímicos através da conversão anaeróbia de compostos orgânicos quando o sulfato está presente como receptor de elétrons (HANSEN, 1994; BARTON; HAMILTON, 2009). A primeira evidência sobre tal fato foi em 1895 por Beijerinck (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006).

As representantes das BRS têm cinco divisões dentro do domínio *Bacteria* (STAHL; LOY; WAGNER, 2009), sendo quadro delas as espécies mesófilas δ - proteobactérias dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacter*, e *Desulfobulbus*. Uma quinta linhagem conhecida é a *Thermodesulfobiaceae*. Além delas, existem as bactérias termofílicas gram-negativas do gênero *Thermodesulfovibrio*, as gram-positivas do gênero *Desulfotomaculum*, e uma única arqueia capaz de reduzir o sulfato que é a *Euryarchaeota* do gênero *Archaeoglobus* (CASTRO; WILLIAMS; OGRAM, 2000; MORI et al., 2003).

Castillo (2012) ressalta que os tratamentos biológicos passivos utilizando esse tipo de microrganismo (BRS) surgiram como uma solução no tratamento da DAM, pois além de apresentarem diversidade, são de grande importância econômica, ambiental e biotecnológica, visto que a redução de sulfato conduz à produção de sulfeto, um composto tóxico ao homem, que pode reagir com metais bivalentes formando precipitados de sulfetos metálicos que são importantes na remediação de resíduos contaminados através de um processo natural.

De acordo com Lyew e Sheppard (2001), as BRS sobrevivem a DAM, pois habitam um sedimento e não a água, gerando assim a alcalinidade, o que contribui para neutralizar a acidez, desde que o ambiente seja anóxico. Entretanto, Dolla (2006), diz que várias BRS podem sim ter uma grande tolerância ao oxigênio mesmo quando cultivadas em culturas puras, mas isso é dependente da espécie da bactéria. Cammarck, Fernandez e Hatchikian (1994) observaram tal fato verificando que a toxicidade pelo oxigênio pode estar relacionada com a sensibilidade de várias proteínas isoladas das BRS.

O processo de tratamento do efluente acontece por meio de uma competição das BRS com arqueias metanogênicas (*Methanosarcina sp.*) pelos substratos acetato e H_2 , intermediários da acetogênese, nas camadas mais externas do grânulo. Entretanto, as BRS levam vantagem sobre essa concorrência, pois possuem variações de energia livre de Gibbs (ΔG^0) mais negativas, ou seja, processo mais favorável termodinamicamente, do que as metanogênicas (Tabela 3.1), além de um metabolismo mais versátil (CHERNICHARO, 2007; MUYZER; STAMS, 2008).

Os parâmetros que podem interferir na atividade e crescimento das BRS são: pH, temperatura, sulfeto, concentração dos metais que compõem a DAM e a relação carbono orgânico total com sulfato (BRATKOVA; KOUMANOVA; BESCHKOV, 2013).

Tabela 3.1- Variação de energia livre de Gibbs para as principais rotas de degradação anaeróbia da matéria orgânica

Redução de sulfato		ΔG^0
		(kJ/reação)
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$		- 151,9
$Acetato + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$		- 47,6
$Propionato + 0,75SO_4^{2-} \rightarrow Acetato + 0,75HS^- + 0,25HCO_3^- + 0,25H^+$		- 37,7
$Butirato + 0,5SO_4^{2-} \rightarrow 2Acetato + 0,5HS^- + 0,5H^+$		- 27,8
$Lactato + 0,5SO_4^{2-} \rightarrow Acetato + 0,5HS^- + HCO_3^-$		- 80,2
Acetogênicas		ΔG^0
		(kJ/reação)
$Propionato + 3H_2O \rightarrow Acetato + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$		+ 76,1
$Buritato + 2H_2O \rightarrow 2Acetato + H^+ + 3H_2$		+ 48,3
$Lactato + 2H_2O \rightarrow Acetato + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$		- 4,2
Metanogênicas		ΔG^0
		(kJ/reação)
$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$		- 135,6
$Acetato + H_2O \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^-$		- 31,0

Fonte: Adaptado de MUYZER; STAMS, 2008.

Devido à heterogeneidade, as BRS possuem a capacidade de metabolizar desde hidrogênio, ácidos carboxílicos, álcoois, açúcares e aromáticos substituídos. A oxidação dos substratos orgânicos pode ocorrer completamente, levando à produção de CO_2 , ou de maneira incompleta, tendo acetato como produto final. A oxidação do acetato é de grande importância para o tratamento de DAM porque produz o HCO_3^- , responsável por aumentar o pH da água (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007).

A Figura 3.1 mostra as rotas metabólicas de degradação de moléculas orgânicas complexas quando o sulfato está presente como receptor de elétrons.

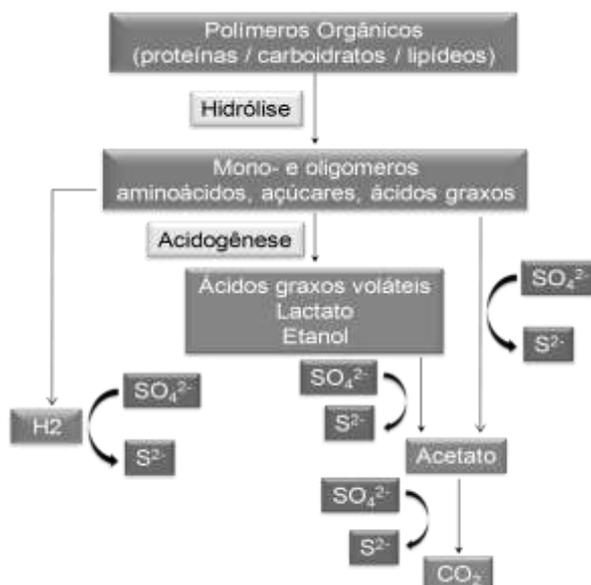
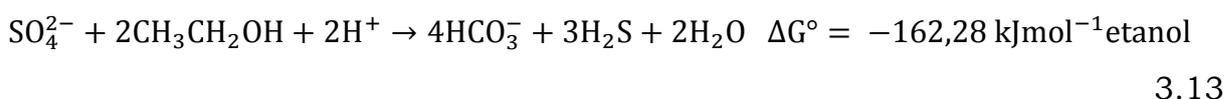
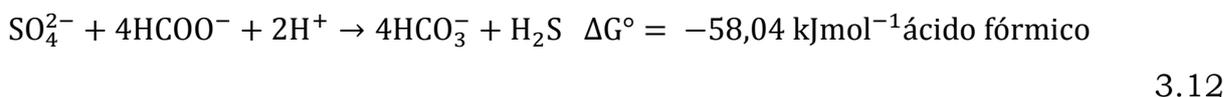
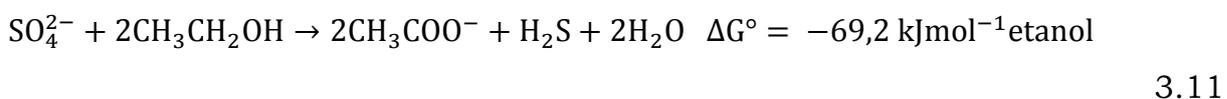
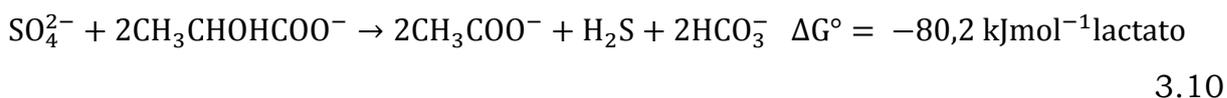


Figura 3.1- Etapas de degradação da matéria orgânica na presença de sulfato.
Fonte: Adaptado de MUYZER; STAMS, 2008.

Diante de tais rotas metabólicas, sabe-se que o lactato tem uma energia livre de Gibbs altamente favorável (EQUAÇÃO 3.10) comparado com etanol e ácido fórmico (EQUAÇÕES 3.11 e 3.12, respectivamente). A completa oxidação do etanol depende de grupos específicos das BRS, porém, o processo é altamente favorável quando comparado com outras reações (EQUAÇÃO 3.13) (MUYZER; STAMS, 2008; RODRIGUEZ; ZAIAT, 2011)



A escolha do doador de elétrons em processos redutores de sulfato depende de sua disponibilidade, custo, maior ou menor geração de acetato,

existência de competição com as arqueias metanogênicas e geração de alcalinidade.

Além disso, o tipo de reator, tipo de inóculo, concentração de sulfato e de metais, temperatura de operação, pH e tempo de detenção hidráulica influenciam diretamente o processo, podendo reduzir a eficiência do reator (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007). Entretanto, a atividade das BRS pode ser aumentada com o controle da relação DQO/SO₄²⁻ (RODRIGUEZ et al., 2012).

4 CONSIDERAÇÕES RELEVANTES

Apesar da grande variedade de estudos relacionados ao tratamento de DAM, sendo ela sintética ou não, ainda são necessários estudos que complementem o processo de tratamento de efluentes industriais, principalmente os biológicos que são mais vantajosos.

Diante disso e do trabalho de Rodriguez et al. (2012), propôs-se utilizar o mesmo tipo de reator, o reator UASB, e o etanol como fonte de carbono, para avaliar a redução de sulfato sob diferentes cargas de sulfato, mudanças no TDH e recirculação do efluente, procurando verificar condições ótimas de operação do reator e consequente eficiência no tratamento da DAM sintética.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, são descritos os materiais utilizados no monitoramento e operação do reator UASB, bem como as metodologias empregadas durante as análises físico-químicas, o doador de elétrons, o inóculo e a composição da DAM sintética.

5.1 Fluxograma de montagem e operação do reator UASB

O fluxograma da Figura 5.1 representa de forma sucinta os primeiros passos para montagem e a operação do reator em 533 dias. Primeiramente, o reator foi montado dentro da câmara de controle de temperatura (30 ± 1) °C e foram realizados testes de vazão para determinar o correto funcionamento da bomba peristáltica, correspondente ao TDH desejado.

Em seguida, iniciou-se a operação do reator após a adição de inóculo e drenagem ácida sintética. As modificações nas condições operacionais só ocorriam após a estabilidade dos dados, ou seja, quando a remoção de sulfato sofria pequena diferença no valor das análises em certo período de tempo, por exemplo, um mês.

Em algumas fases foram feitos perfis espaciais tirando amostras ao longo do comprimento do reator para que assim, estas fossem submetidas às análises. Com os dados coletados na operação do reator e nos perfis espaciais, estes foram tratados estatisticamente para avaliar o reator no tratamento de DAM.

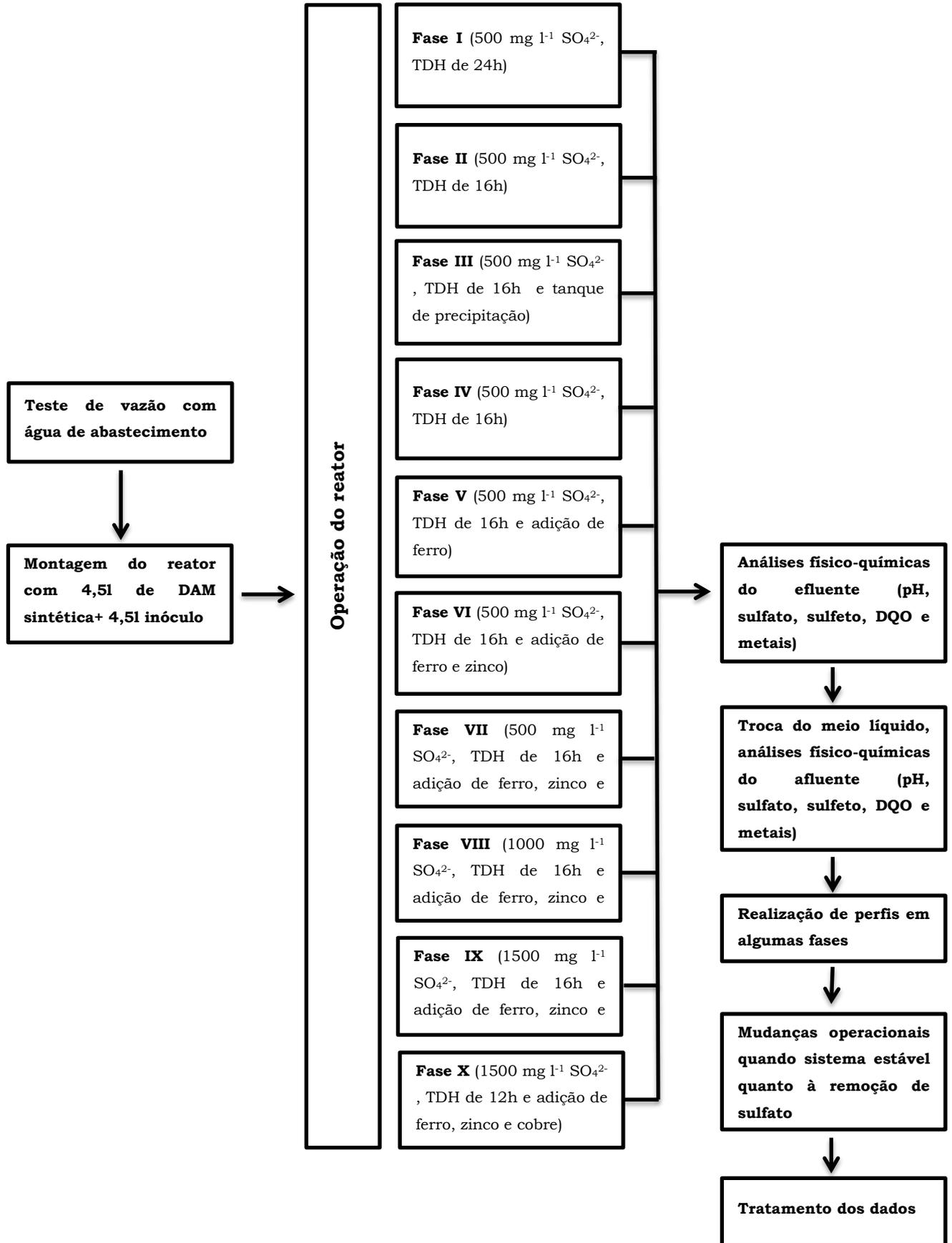


Figura 5.1 - Fluxograma representativo das etapas do trabalho.
Fonte: DA AUTORA.

5.2 Reator UASB

O reator foi confeccionado em acrílico possuindo (81 ± 1) cm de altura, sendo o raio menor de (6 ± 1) cm e raio maior de (10 ± 1) cm. Internamente foi instalado um sistema de separação trifásica para a coleta dos gases gerados que é representado pelo número 1 da Figura 5.2b. Amostradores (2 a 16) foram devidamente alocados ao longo do comprimento do reator a cada (5 ± 1) cm. O amostrador 2 era o local de onde se retirava amostra do efluente tratado para a realização de análises. O número 17 representa o local de entrada da DAM sintética através de uma bomba peristáltica da marca Gilson®.

O volume total do reator é de aproximadamente 10l, sendo que seu volume reacional é de aproximadamente 4,5l de DAM sintética e 4,5l do volume de lodo granular.

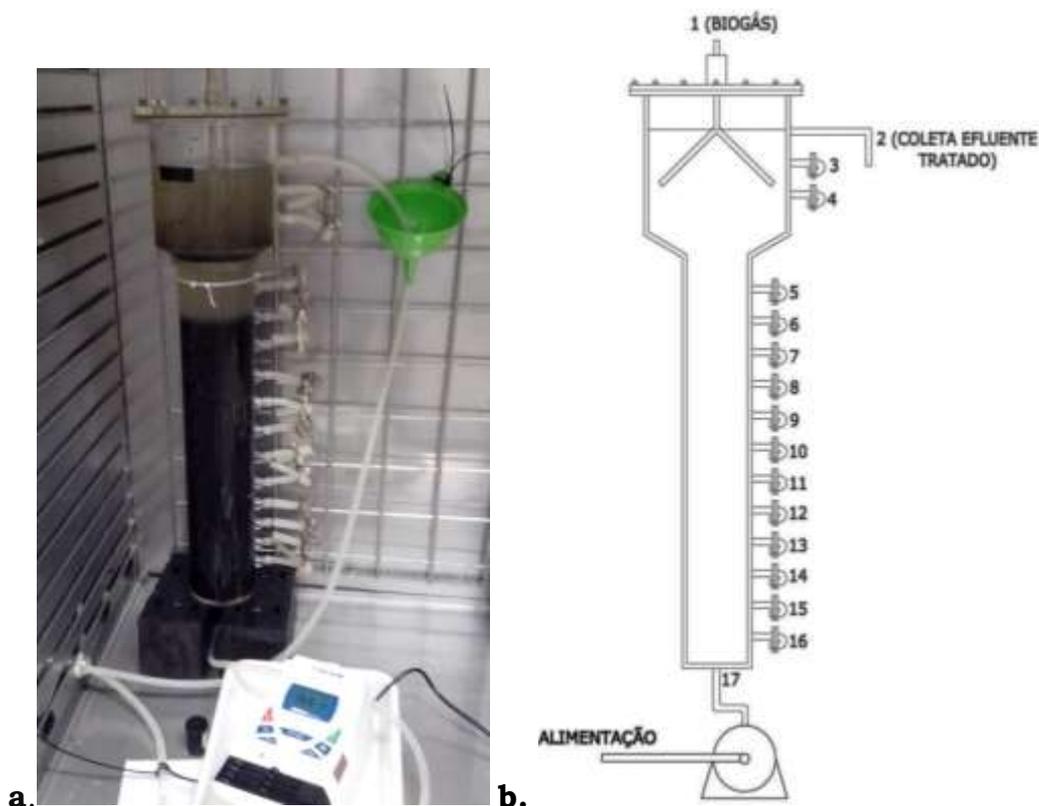


Figura 5.2 – Reator UASB sem a presença do tanque de precipitação dos metais.

- Reator UASB quando o sistema foi montado;
- Esquema representativo do reator composto pelos 15 amostradores laterais (2 a 16), mais o sistema de coleta de gases (1) e local de entrada de DAM sintética no reator (17).

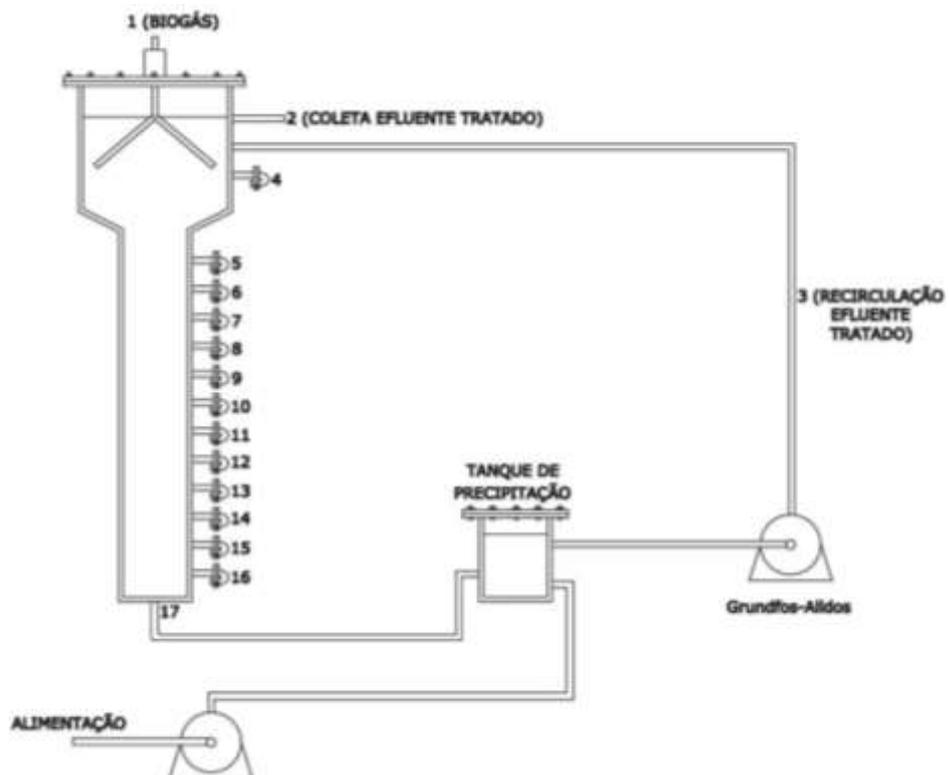
Fonte: DA AUTORA.

5.3 Tanque de precipitação

Na Fase III de operação, foi adicionado ao sistema um tanque de precipitação conforme Figura 5.3.



a.



b.

Figura 5.3 – Reator UASB com a presença do tanque de precipitação de metais.

a. Reator UASB com o tanque de precipitação;

b. Esquema representativo do reator com o tanque de precipitação no sistema.

Fonte: DA AUTORA.

O tanque de precipitação possuía (15 ± 1) cm de altura com raio de (5 ± 1) cm, montado para um TDH de 1h e uma taxa de recirculação (R) de 1. Sua função foi recircular a DAM tratada (amostrador 3 da Figura 5.3b.) e enviá-la para dentro do tanque através de uma bomba da marca Grundfos-Aldos, e que junto com a corrente de alimentação da DAM sintética confeccionada, se misturassem e ocorresse a precipitação dos metais por meio do sulfeto gerado (corrente de recirculação), saindo do tanque um líquido já sem metais que alimentava o reator.

O propósito do tanque de precipitação era evitar qualquer forma de toxicidade das bactérias por depósito excessivo de metais no fundo do reator. Porém, os resultados obtidos não foram satisfatórios e o tanque foi retirado do sistema, começando uma nova etapa experimental (Fase IV).

5.4 Inóculo e Doador de Elétrons

O inóculo foi proveniente de reator UASB utilizado na estação de tratamento de abatedouro de aves da Avícola Dacar, na cidade Tietê – SP, com (52 ± 3) g l^{-1} de sólidos voláteis totais e (59 ± 3) g l^{-1} de sólidos totais, com predominância de arqueias metanogênicas (*Methanoseta sp.*) e bactérias do tipo bacilos com extremidades arredondadas, bacilos ovalados e cocos, conforme caracterizado por Hirasawa (2007).

Ademais, o etanol foi utilizado como fonte exclusiva de carbono e de energia, pois no Brasil é uma fonte de fácil acesso e, de certa forma, um composto de baixo custo, além de apresentar grande eficiência no tratamento de DAM, como relatado por Rodriguez et al. (2012).

5.5 Drenagem Ácida de Minas Sintética

A alimentação do reator (afluente), cuja composição se encontra na Tabela 5.1, foi baseada nos procedimentos descritos por Kaksonen et al. (2004). Após a sua preparação com água de abastecimento, o pH era ajustado para 4,0 com HCl 4M.

A relação DQO/SO₄²⁻ adotada foi igual a 1,0 para todas as fases estudadas. Nas Fases I-VII foram utilizados 500 mg l⁻¹ de DQO (representado pelo etanol) e 500 mg l⁻¹ de SO₄²⁻. Na Fase VIII aumentou-se a carga de SO₄²⁻ para 1000 mg l⁻¹, o mesmo para a DQO e na Fase IX a concentração de sulfato aumentou para 1500 mg l⁻¹ e o mesmo aconteceu para a DQO.

A adição de metais para avaliar a influência sobre a remoção de sulfato começou na Fase V com a adição de 100 mg l⁻¹ de Fe²⁺; na Fase VI com 100 mg l⁻¹ de Fe²⁺ e 20 mg l⁻¹ de Zn²⁺; e na Fase VII com 100 mg l⁻¹ de Fe²⁺, 20 mg l⁻¹ de Zn²⁺ e 5 mg l⁻¹ de Cu²⁺. Nas Fases VIII-X manteve-se a adição dos três metais com suas respectivas concentrações.

As concentrações dos metais adicionados foram baseadas no trabalho de Vieira (2014) para que fosse possível comparação.

Tabela 5.1 - Composição da DAM sintética.

Constituinte	FASE I-IV (mg l⁻¹)	FASE V (mg l⁻¹)	FASE VI (mg l⁻¹)	FASE VII (mg l⁻¹)	FASE VIII (mg l⁻¹)	FASE IX-X (mg l⁻¹)
MgSO₄.7 H₂O	213	213	213	213	213	213
FeSO₄.7 H₂O	49	496	496	496	496	496
ZnCl₂	15	15	42	42	42	42
Na₂SO₄	600	364	364	352	1100	1832
NH₄Cl	58	58	58	58	58	58
NaH₂PO₄.H₂O	34	34	34	34	34	34
CuSO₄.5 H₂O	-	-	-	20	20	20

Fonte: Adaptado de KAKSONEN et al., 2004.

5.6 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas de afluente e efluente do reator UASB foram realizadas obedecendo às técnicas descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Sendo as análises de quantificação: sulfato, sulfeto, demanda química de oxigênio (DQO), ferro, zinco e cobre. Todos os dias de análise também eram medidos os valores de pH das amostras e em algumas fases foi analisada a composição do biogás.

O método utilizado para quantificação do sulfato foi o 4500-SO₄²⁻ E (turbidimétrico) e para o sulfeto total dissolvido (S²⁻) foi determinado empregando um método colorimétrico em espectrofotômetro da marca

Hach® modelo DR-2800 por meio de *kit hach*® específico para análises de sulfeto e produzido pelo fabricante. Para a DQO foi utilizado o método colorimétrico de refluxo fechado -5220 D, para ferro o método foi 3500-Fe B e os metais cobre e zinco foram determinados conforme método 3111 B.

O pH foi realizado de acordo com o método eletrométrico 4500-H⁺ B e para a composição do biogás, fez-se uso de um cromatógrafo Shimadzu GC-2014, TCD e coluna HP-PLOT/Q (30 m x 0,53 mm de diâmetro interno x 40,0 µm de espessura de filme), gás de arraste: hidrogênio. $T_{\text{injetor}} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$; split = 5,0, fluxo da coluna = 4,0 mL/min. $T_{\text{detector}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$; polaridade = + $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) até 170 °C (1 min), a 60 °C/min. (tempo de corrida = 5,25 min).

5.7 Operação do reator UASB

Como primeiro passo para a operação do reator, foram realizados testes de vazão com o reator cheio de água de abastecimento público (aproximadamente 9 l), a fim de ajustar a bomba peristáltica Gilson para a vazão desejada para um TDH de 24h. Após tal procedimento, montou-se o reator conforme mostrado na Figura 5.2, sendo composto então de 4,5 l de inóculo e 4,5 l de DAM sintética.

O meio líquido sintético (afluente do reator) preparado com etanol e com o pH ajustado era alocado em um recipiente fora da câmara e mantido sob refrigeração a 4°C para não degradar a matéria orgânica rapidamente. Esta solução era impulsionada à bomba por mangueiras e trocada três vezes por semana.

A rotina de descarte e substituição do meio líquido no reator era realizada em ciclo de 48 horas. Nesses três dias da semana, era coletada amostra do efluente tratado (antes de trocar o meio) colocando-se um béquer no amostrador 2 (Figura 5.2 e Figura 5.3) e após a confecção da nova solução de DAM com etanol e pH ajustado, também era retirada uma alíquota. As amostras eram então reservadas para posteriores análises.

A operação do reator se deu em 10 fases, denominadas de I a X. A Fase I teve duração de 162 dias, sendo o parâmetro de análise o TDH de 24h. Na fase II, cuja duração foi de 144 dias, o TDH foi reduzido para 16h. No 276º dia, foi adicionada ao sistema um tanque de precipitação de metais, mantida até o dia 336 (Fase III).

A Fase IV constituiu-se em alguns dias sem o tanque de precipitação e a volta da estabilidade do sistema para, no dia 346, iniciar uma nova etapa adicionando-se ao sistema 100 mg l⁻¹ de Fe²⁺, que durou até o dia 412 (Fase V). Na Fase VI foi mantida a adição de ferro e adicionou-se 20 mg l⁻¹ de Zn²⁺, na Fase VII além de ferro e zinco, adicionou-se 5 mg l⁻¹ de Cu²⁺.

A Fase VIII teve como particularidade o aumento da carga de sulfato para 1000 mg l⁻¹. Na Fase IX, a carga de sulfato foi aumentada para 1500 mg l⁻¹ e, na Fase X, manteve-se os metais e a carga de 1500 mg l⁻¹ de sulfato e reduziu-se o TDH para 12h.

Para melhor entendimento, a divisão em etapas de operação e suas especificações estão mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Fases e suas peculiaridades.

FASE	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
TDH (h)	24	16	16	16	16	16	16	16	16	12
SO₄²⁻ (mg l⁻¹)	500	500	500	500	500	500	500	1000	1500	1500
Fe²⁺(100 mg l⁻¹)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Zn²⁺ (20 mg l⁻¹)	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
Cu²⁺ (5 mg l⁻¹)	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Tanque de precipitação	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Período de operação (dia)	1- 161	162- 275	276- 336	337- 345	346- 411	412- 425	426- 453	454- 483	484- 514	515- 533

+: Presença ; -: Ausência

Fonte: DA AUTORA.

5.8 Ensaio Hidrodinâmico

O ensaio hidrodinâmico ocorreu no final da operação da Fase X a fim de se determinar o tipo de comportamento do escoamento do reator UASB utilizado e o TDH real (t).

O procedimento, na forma degrau, se deu por alimentar o reator continuamente com uma solução de DAM sintética mais quatro gramas de cloreto de sódio. O efluente do reator (amostrador 2 da Figura 5.2b) era coletado em um béquer contido por uma sonda de condutividade, responsável por gerar os dados, pelo período correspondente a três vezes o TDH teórico, mandando-os para um computador para o armazenamento.

O escoamento do reator foi determinado por meio de alguns cálculos considerando a curva $C(t)$ a resposta do sistema, correspondente da variação da concentração da solução-traçador ao longo do tempo. A sua derivada é a curva $E(\theta)$ previamente ajustada através do modelo sigmoidal de Boltzmann.

Conforme Levenspiel (2000) e Souza (2012), a função $E(t)$ representa a distribuição do TDH real, ou seja, essa função descreve quantitativamente em quanto tempo diferentes elementos de fluido permanecem no reator (EQUAÇÃO 5.1):

$$E(t) = \frac{C(t)}{A(t)} \tag{5.1}$$

Em que: $C(t)$ corresponde à concentração no instante t e $A(t)$ corresponde à integral sob a curva, dada pela Equação 5.2.

$$A(t) = \int C(t).dt \tag{5.2}$$

Assim, tem-se:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int C(t).dt}$$

5.3

Ainda de acordo com Levenspiel (2000), o tempo médio real se dá pela média da distribuição de tempos de detenção hidráulica (EQUAÇÃO 5.4)

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t.Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt}$$

5.4

O efeito da dispersão na distribuição é dado por meio da variância (σ^2), representado pela Equação 5.5:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 Cdt}{\int_0^{\infty} Cdt} - (\bar{t})^2$$

5.5

O fenômeno da dispersão é descrito pela equação diferencial (EQUAÇÃO 5.6)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

5.6

Em que: D é o coeficiente de dispersão (grau de mistura durante o escoamento).

As Equações 5.7 e 5.8, são expressas na forma adimensional (Levenspiel, 2000):

$$\theta = \frac{t - \bar{t}}{\bar{t}} = t \cdot \frac{u}{L}$$

5.7

e,

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t}$$

5.8

Em que: D é o coeficiente longitudinal ou axial de dispersão (grau de mistura durante o escoamento); u é a velocidade específica do escoamento e L é o comprimento do reator. O parâmetro (D/uL) corresponde ao número de dispersão representado também por D . Se o valor de D tender a zero, a dispersão é desprezível e o regime do reator tende ao fluxo em pistão. Já se o valor de D tender a valores grandes, a dispersão é grande e o regime é de mistura completa.

A Equação 5.9 é a representação da alteração no impulso devido a dispersão, quando o impulso de dispersão ideal foi aplicado (Levenspiel, 2000):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right)$$

5.9

Em que: \bar{t} é o tempo correspondente à centróide da curva de passagem descrito pela Equação 5.4; σ^2 é a variância dimensional da curva de passagem (EQUAÇÃO 5.5) e d é o número de dispersão correspondente ao parâmetro (D/uL) .

Conforme Levenspiel (2000), o número de reatores de mistura completa de volumes iguais (N) pode ser calculado a partir do modelo de tanques de mistura completa em série (EQUAÇÃO 5.10).

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2}$$

5.10

Quanto maior o valor de (N) , mais baixo é o grau de mistura e, se este for infinito, o regime de escoamento pistonado prevalece. O escoamento pistonado ideal é caracterizado por ter 50 reatores em série e o fluxo

pistonado deficiente, encontra-se em valores menores que cinco reatores em série.

5.9 Perfis e Análise Cinética

Diante da estabilidade dos dados nas Fases I, II, V, VII, VIII e IX, ou seja, quando os dados de saída do reator apresentavam pequena variabilidade na remoção de sulfato por um período próximo a um mês, foram feitos perfis espaciais a fim de verificar a cinética de reação de consumo de sulfato em cada fase. O processo se deu pela retirada de alíquotas de alguns amostradores, e para cada uma mensurava-se pH e determinava-se sulfato, sulfeto, DQO e metais.

A Equação 5.11 descreve a solução de Monod modificada, de primeira ordem, em que considera sulfato residual ajustado por regressão linear. Cubas et al. (2004) a utilizou para conversão de DQO, e Vieira (2014) para degradação do sulfato, ambos para reatores batelada.

Devido ao fato do perfil ser executado rapidamente, algumas considerações foram feitas, o crescimento da biomassa foi considerada constante e o crescimento microbiano foi considerado zero.

$$S(t) = S_R + (S_0 - S_R) \cdot e^{-k_{ap} \cdot t}$$

5.11

Em que: $S(t)$: concentração sulfato no instante t (mg l^{-1}); t : tempo de detenção hidráulica (h); S_R : concentração residual de sulfato (mg l^{-1}); S_0 : concentração inicial de sulfato (mg l^{-1}); k_{ap} : representa a constante cinética parente (h^{-1}).

A velocidade média ($v_{m\u00e9dia}$) obtida através da Equação 5.11 pode ser representada por:

$$v_{m\u00e9dia} = k_{ap} (S_0 - S_R)$$

5.12

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Panorama Geral da Operação do Reator

Entre os grandes desafios a respeito dos processos biológicos de tratamento de águas residuárias industriais está a robustez do sistema em longo prazo, especificamente quando se trata de sistemas acidogênicos. O reator UASB proposto neste trabalho esteve em operação contínua e ininterrupta por 533 dias. O longo tempo de operação foi essencial para viabilizar a análise das distintas variáveis determinadas nas fases experimentais.

A grande particularidade de processos que utilizam BRS é a geração da alcalinidade, pois remove a acidez da água pela produção de íons HCO_3^- , juntamente com a remoção de sulfato e metais (EQUAÇÕES 3.6 e 3.7). Pela Figura 6.1, observa-se que em todas as fases o pH efluente esteve acima de 6,0, sendo o pH médio efluente de $(6,3 \pm 0,6)$ no decorrer de 533 dias de operação. Tal valor se encontra dentro das especificações exigidas pelos órgãos ambientais para descarte de efluentes em corpos d'água que, de acordo com CONAMA n° 430/11, deve estar entre 5,0 e 9,0.

Além disso, o reator respondeu de forma satisfatória quanto à remoção de sulfato e DQO em todo o período de operação, atingindo remoções acima de 45% para sulfato e 75% para DQO. Em termos de concentração, para os 533 dias de operação, o valor médio de sulfato na saída foi $(168 \pm 87) \text{ mg l}^{-1}$ e o de DQO foi $(115 \pm 86) \text{ mg l}^{-1}$.

De acordo com CONAMA n° 357/05, a quantidade de sulfato estabelecida pela lei para água doce - classe 1, é de 250 mg l^{-1} ; o que evidencia a eficiência do reator UASB na remoção de sulfato.

Com relação ao sulfeto, o reator foi capaz de disponibilizar H_2S para que houvesse a precipitação quase total dos metais, tanto que nas últimas fases (VIII, IX e X), foi possível observar que mesmo com maiores concentrações de metais em solução, estes também poderiam precipitar-se na forma de sulfetos metálicos.

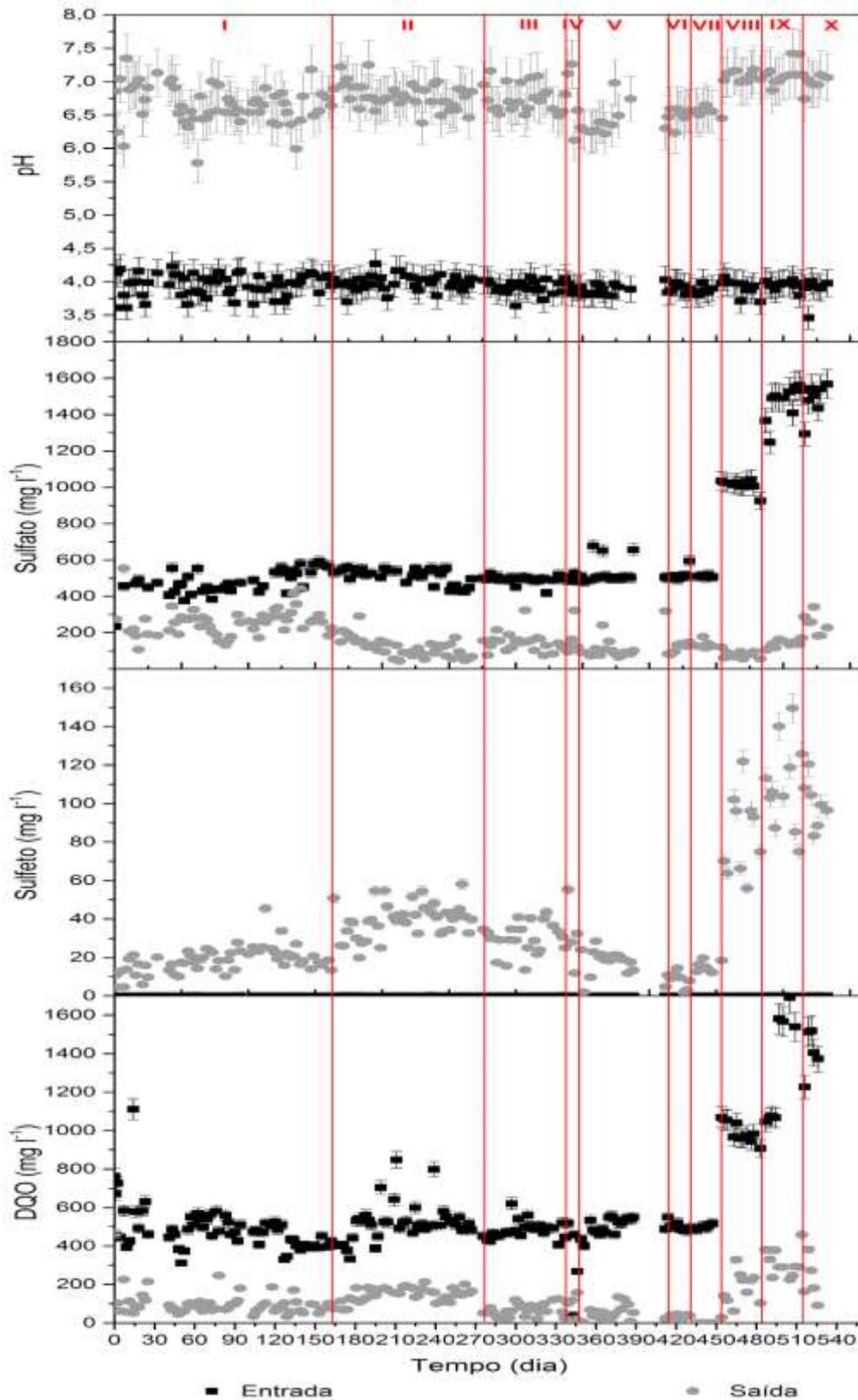


Figura 6.1- Análises de pH (pH versus Tempo) e de sulfato, sulfeto e DQO (Concentração versus Tempo) para os 533 dias de operação do reator, com incerteza de 5%.
Fonte: DA AUTORA.

6.2 Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da carga volumétrica de sulfato (CVS) aplicada

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos por meio da mudança no TDH e da CVS no decorrer da operação do reator.

6.2.1 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Nos 533 dias de operação, foram analisados três tempos de detenção hidráulica (TDH). A Fase I iniciou com TDH de 24h (161 dias de operação), as Fases II- IX com 16h e a Fase X com 12h. A justificativa para a primeira alteração no TDH aconteceu após 150 dias de operação do reator UASB, através de um perfil cinético, mostrando que a quantidade máxima de sulfato removido foi atingida próximo de 16 h (Figura 6.2). Durante a Fase I, as remoções médias de sulfato e DQO foram $(48\pm 13)\%$ e $(79\pm 12)\%$, respectivamente (Tabela 6.1).

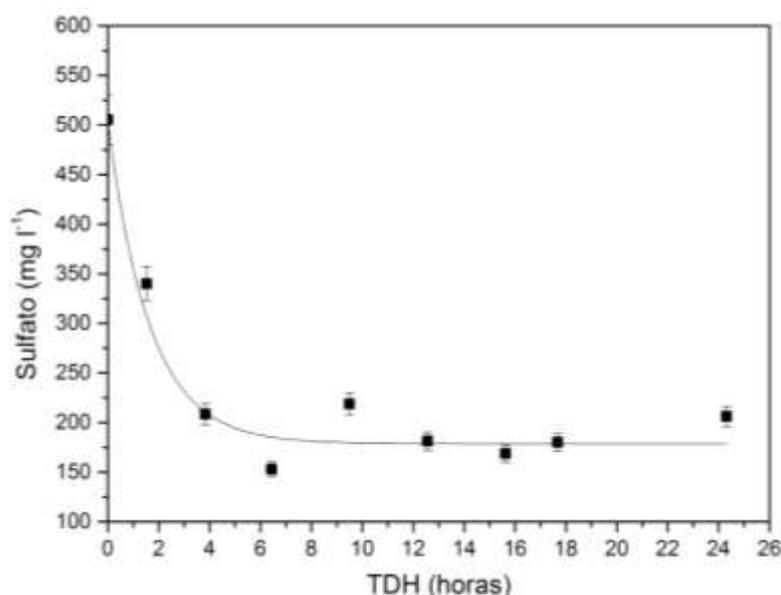


Figura 6.2 - Consumo de sulfato no TDH de 24h, incerteza de 5%.
Fonte: DA AUTORA.

Após 30 dias da mudança do TDH para 16h, a remoção de sulfato se estabilizou e aumentou para $(77\pm 8)\%$, com remoção de DQO de $(72\pm 7)\%$ (Tabela 6.1).

Tabela 6.1- Resultados médios de remoção de sulfato e DQO em cada fase, com seus respectivos desvios padrão.

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V	Fase VI	Fase VII	Fase VIII	Fase IX	Fase X
Remoção Sulfato (%)	48±13	77±8	70±10	65±18	81±6	72±18	74±3	92,1 ±1,8	90,6 ±1,2	80±9
Remoção DQO (%)	79±12	72±7	86±7	90±8	88±14	94,2 ±2,5	97±4	84±12	78±9	83±8

Fonte: DA AUTORA.

A mudança no TDH de 24h para 16h exigiu maior consumo de DQO quando houve aumento da CVS de 0,50 g l⁻¹ d⁻¹ para 0,75 g l⁻¹ d⁻¹. Considerando a relação DQO/SO₄²⁻ estequiométrica de 0,67 pela rota disassimilatória completa, para a Fase I, 241 mg l⁻¹ de sulfato reduzido requerem o consumo de 160 mg l⁻¹ de DQO. Para a Fase II, agora são exigidos 257 mg l⁻¹ de DQO para a conversão de 386 mg l⁻¹ de sulfato.

A Figura 6.3 mostra como as remoções de sulfato e DQO foram afetadas com a mudança nos TDH e como os dados estão distribuídos em cada TDH. No *box*, a mediana representa 50% dos dados, o primeiro quartil 25% e o terceiro quartil 75%. Além disso, é indicado o valor máximo e mínimo do conjunto de dados. Pelo seu alongamento, pode-se dizer se os dados são mais homogêneos ou heterogêneos, ou seja, quanto mais alongado o *box*, mais heterogêneo são os dados e maior o desvio padrão e quanto menor, mais homogêneo os dados e menor o desvio padrão.

Através do gráfico em barras, depreende-se que a remoção de DQO praticamente não sofreu influência do TDH e desde a Fase I os valores são elevados, perto de 80%. Hirasawa (2008) e Vieira (2014) relatam que tal fato se deve às características do inóculo utilizado, originário de um reator UASB com longo tempo de operação e muito heterogêneo quanto aos microrganismos, o que demonstra a grande robustez do reator em responder positivamente ao que lhe é imposto, mesmo que de forma lenta.

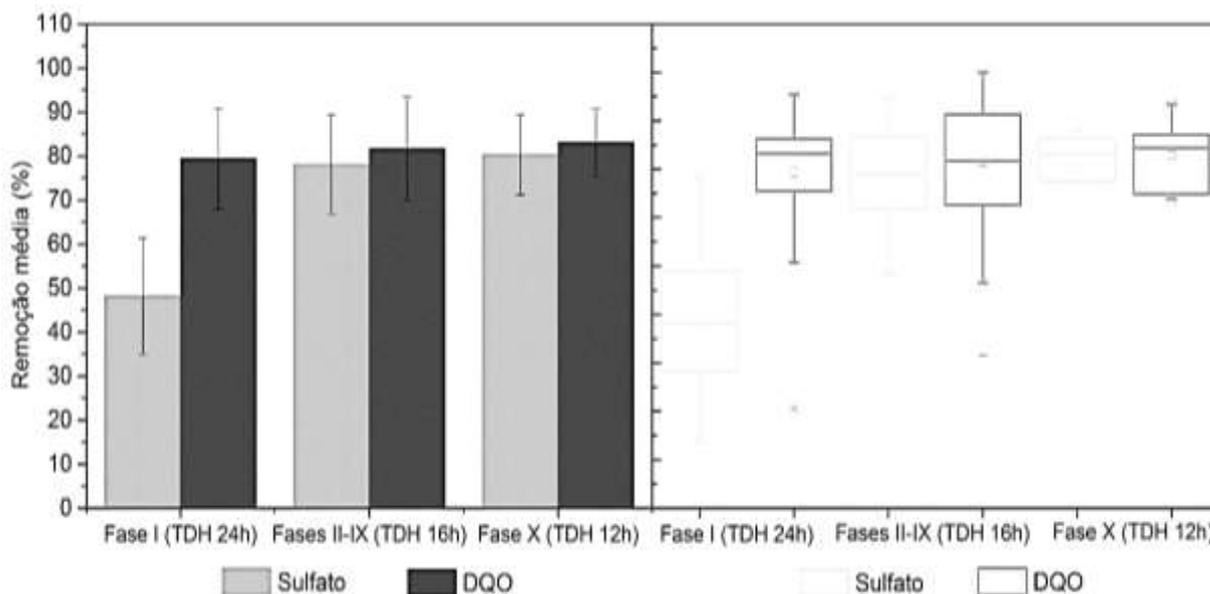


Figura 6.3 – Remoções médias de sulfato e DQO em função dos três TDH estudados (24h, 16h e 12h).

Fonte: DA AUTORA.

Em contrapartida, a remoção de sulfato foi muito afetada pela mudança do TDH de 24h para 16h. Essa alteração brusca (de 50% para cerca de 80%) em apenas 161 dias de operação do UASB pode ter sido o fator responsável para tal resultado, mesmo porque, as remoções de sulfato no TDH de 16h e 12h são mantidas constante perto dos 80%.

Apesar das fases com TDH de 16h e 12h apresentarem remoções médias de DQO e sulfato muito semelhantes (gráfico em barras), pelo gráfico de *box plot*, nota-se que os dados não foram tão homogêneos, tanto que a remoção de DQO para o TDH de 16 apresentou *box* alongado e valor mínimo discrepante.

Neculita, Zagury e Bussièrre (2008) avaliaram o TDH de 7,3 e 10 dias, verificando que o TDH interferiu significativamente na remoção de ferro. Para o menor TDH a eficiência foi de 60,0% e para o maior, aumentou para 81,9%. Neste trabalho, independente do TDH de 16h ou 12h, a remoção de ferro esteve próxima de 100%, como pode ser visto através da Figura 6.4.

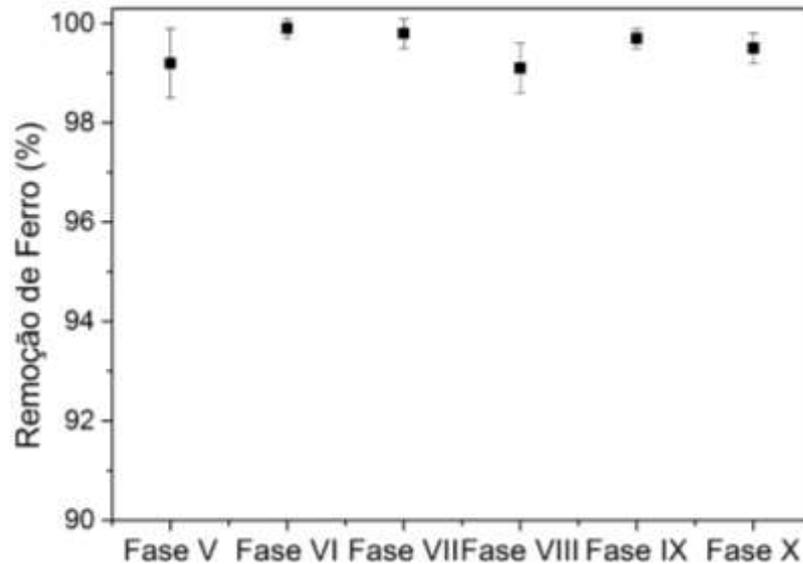


Figura 6.4- Remoções de ferro em função do TDH de 16h (Fases V-IX) e 12h (Fase X).
Fonte: DA AUTORA.

6.2.2 Carga volumétrica de sulfato (CVS)

A CVS pode ser o principal parâmetro de influência sobre a remoção de sulfato e metais. Cinco diferentes cargas foram estudadas, sendo elas: 0,50; 0,75; 1,50; 2,25 e 3,00 $\text{g l}^{-1} \text{d}^{-1}$ (Figura 6.5).

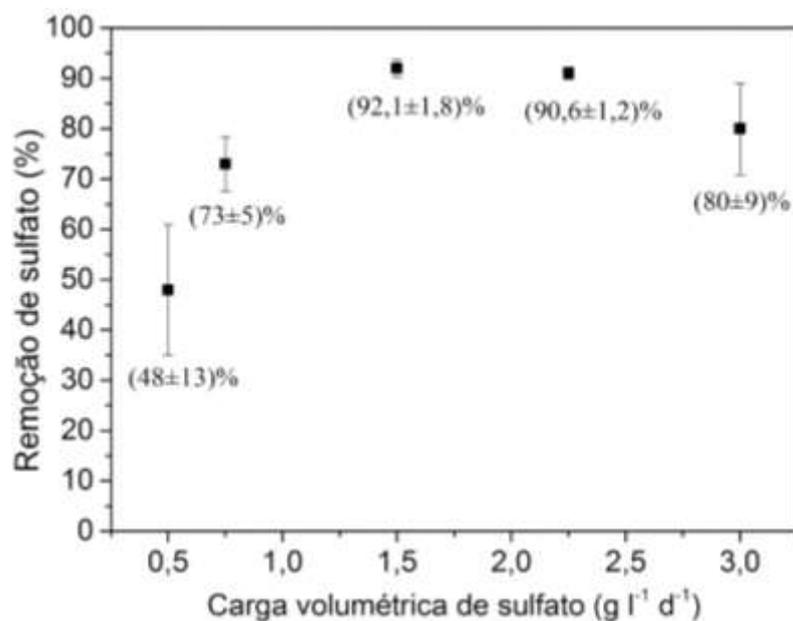


Figura 6.5 - Cargas de sulfato volumétricas pela remoção de sulfato com seus respectivos desvios padrão. Representação da Fase I no primeiro ponto ou *box*, no segundo, Fases II a VII; terceiro ponto indica a Fase VIII, o quarto a Fase IX e o último a Fase X.

Fonte: DA AUTORA.

O primeiro ponto (CVS de $0,50 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$) representa a Fase I que foi um período de adaptação do inóculo ao meio, já que este era predominantemente metanogênico e o objetivo era ter uma cultura maior de BRS que possibilitassem e favorecessem o processo biológico de redução de sulfato.

Conforme Vieira (2014), o tempo de adaptação é necessário para o reator sulfetogênico de baixo pH, pois as arqueias metanogênicas têm suas enzimas inativadas em pH abaixo de 5,5. Tal hipótese é o que pode ter provocado o valor de remoção de sulfato médio abaixo de 50%.

Mohan et al. (2005) atingiu baixas remoções de sulfato e DQO ao utilizar o reator em bateladas sequenciais no tratamento de água residuárias contendo sulfato. O reator foi alimentado de forma que favorecesse as BRS antes do início da operação e sua eficiência esteve entre 25-35% de remoção de matéria orgânica para os primeiros 60 dias de operação e a remoção de sulfato foi de 16-27%.

Comparando os resultados de Mohan et al. (2005) com os deste trabalho, com a adaptação do inóculo, os valores de remoção tiveram um máximo de $(92,1 \pm 1,8)\%$ para sulfato na Fase VIII e $(97 \pm 4)\%$ para DQO na Fase VII.

Outro fator relevante para o resultado encontrado para a Fase I pode ter sido a CVS, pois, como pode ser visto na Figura 6.5, quando a CVS de $0,50 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ mudou para $0,75 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (segundo ponto), a remoção de sulfato aumentou de $(48 \pm 13)\%$ para $(77 \pm 8)\%$, o que mostra que para uma mesma relação DQO/ SO_4^{2-} igual a 1,0, a mudança no TDH de 24h (Fase I) para 16h (Fases II), com constante sulfato afluente de 500 mg l^{-1} , só favoreceu ainda mais o processo sulfetogênico.

O terceiro e quarto pontos representam as Fases VIII e IX em que o TDH foi mantido em 16h e aumentou-se as cargas de sulfato afluente de 500 mg l^{-1} (Fase I-VII) para 1000 mg l^{-1} e 1500 mg l^{-1} , respectivamente. Nota-se pela Figura 6.5 que nestas duas fases houve o ápice da remoção de sulfato chegando a $(92,1 \pm 1,8)\%$ para a Fase VIII e $(90,6 \pm 1,2)\%$ para a Fase IX.

Nestas fases também se observou grande estabilidade na remoção de sulfato, por meio da baixa dispersão dos valores médios.

Portanto, para a relação DQO/SO₄²⁻ igual a 1,0, os melhores resultados foram encontrados nas maiores CVS, estando mais próximo das concentrações de sulfato afluyente encontradas na literatura de DAM reais por Castillo et al., (2012) e Oberholster et al., (2013).

No último ponto em que a concentração de sulfato se manteve em 1500 mg l⁻¹ e o TDH foi alterado de 16h para 12h, uma pequena queda foi observada na remoção de sulfato de (90,6±1,2)% da Fase IX para (80±9)% na Fase X. Isso mostra que a mudança da CVS de 2,25 g SO₄²⁻ l⁻¹ d⁻¹ para 3,00 g SO₄²⁻ l⁻¹ d⁻¹ afetou diretamente a atividade das BRS.

Na tentativa de entender essa redução de valor da Fase IX para a Fase X, estimou-se a DQO total utilizada via sulfetogênese pelas BRS através do conceito de fluxo de elétrons utilizado por Isa (1986 apud SUBTIL 2007). Dessa forma, dos dados obtidos, para a Fase I, cerca de (48±13)% de sulfato foi convertido, o que corresponde 241 mg l⁻¹ de sulfato, já que são adicionados 500 mg l⁻¹ no afluyente, e também corresponde a 0,0025 mols de SO₄²⁻ l⁻¹.

Em relação à DQO, (79±12)% foi consumida, ou seja, 397 mg l⁻¹. Considerando o fator de conversão 64000 mg de DQO e substituindo os dados na Equação 6.1, obtêm-se os valores encontrados na Tabela 6.2. O mesmo raciocínio foi feito para as outras fases.

$$\%DQO_{BRS} = \left(\frac{B}{DQO_{total\ remov.}} \right) \times 100$$

6.1

Em que: *B*: número de mols de SO₄²⁻ reduzido vezes 64000 mg de DQO utilizada por litro

Tabela 6.2 - Resultados obtidos pela Equação 6.1 através do conceito de fluxo de elétrons.

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V	Fase VI	Fase VII	Fase VIII	Fase IX	Fase X
Remoção Sulfato (%)	48±13	77±8	70±10	65±18	81±6	72±18	74±3	92,1±1,8	90,6±1,2	80±9
Remoção DQO (%) B	79±12	72±7	86±7	90±8	88±14	94,2±2,5	97±4	84±12	78±9	83±8
(mg DQO l⁻¹)	160	257	234	217	269	240	246	614	906	803
DQO_{total} remov (mg l⁻¹)	397	359	430	449	438	471	487	837	1164	1245
%DQO_{BRS}	40,4±2,8	71,6±5,0	54,4±3,8	48,3±3,4	61,4±4,3	51,0±3,6	50,5±3,5	73,3±5,1	77,8±5,4	64,5±4,5

Fonte: DA AUTORA.

Pela Tabela 6.2, nota-se que dentre as modificações operacionais, a que mais utilizou, em porcentagem, a DQO via sulfetogênese foi quando a CVS era de 2,25 g l⁻¹ d⁻¹ e TDH de 16h (Fase IX), como pode ser visto mais claramente na Figura 6.6. Resultado semelhante é apontado por Shayegan, Ghavipankeh e Mirjafari (2005) que aumentaram a DQO de 500 para 1000 mg l⁻¹ e observaram que a cultura de BRS também aumentou, pois a taxa de crescimento do microrganismo é proporcional à concentração de substrato.

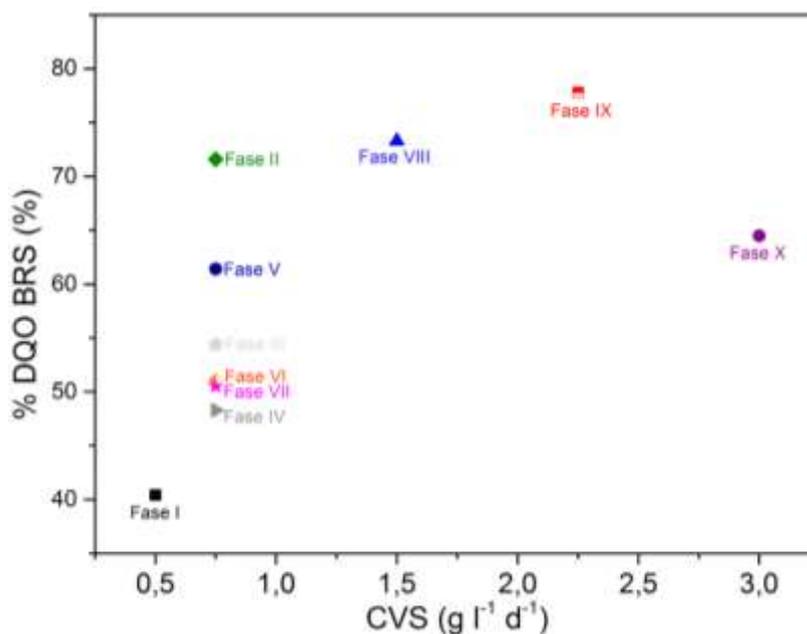


Figura 6.6- Gráfico representativo da porcentagem de DQO utilizada via sulfetogênese com relação às CVS aplicadas no reator.

Fonte: DA AUTORA.

Através da Figura 6.7 é possível perceber que as maiores CVS resultaram em maiores cargas de DQO removida e, conseqüentemente, maiores cargas de sulfato removido.

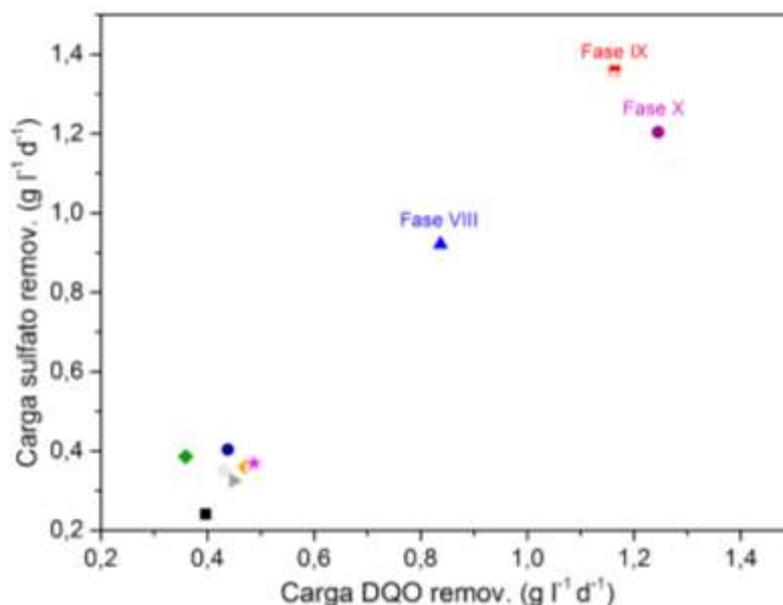


Figura 6.7 – Gráfico representativo que maiores CVS implicaram em maiores cargas de sulfato e DQO removidas.

Fonte: DA AUTORA.

As baixas CVS das Fases I-VII (pontos agrupados no lado inferior a esquerda da Figura 6.7) resultaram em cargas baixas de sulfato e DQO removidas. Tal verificação pode indicar que para CVS maiores, o ideal é relações DQO/SO₄²⁻ próximas da estequiométrica de 0,67; e para CVS menores, relações maiores que a estequiométrica.

Vieira (2014) trabalhou com relação DQO/SO₄²⁻ próxima de 1 e CVS de 0,50 g SO₄²⁻ l⁻¹d⁻¹, 0,57 g SO₄²⁻ l⁻¹d⁻¹ e 3,00 g SO₄²⁻ l⁻¹ d⁻¹, e também observou que quando a CVS era maior, houve maior remoção média de sulfato com valores crescentes de (38,5±3,7)%, (44,4±3,7)% e (95,3±2,8)%, respectivamente.

O fato da Fase X deste trabalho ter decaído na remoção de sulfato (Tabela 6.2) comparado a Fase IX que tinha a mesma concentração de sulfato, não significa que, para a mesma CVS de 3,00 g SO₄²⁻ l⁻¹ d⁻¹ utilizada por Vieira (2014), o reator não tenha se mostrado eficiente. Talvez o reator

tipo UASB demore mais que oito dias de operação para responder com remoções acima de 92% do que o reator batelada.

Com relação à remoção de DQO e às cinco diferentes CVS, nada se pode afirmar devido aos desvios padrão que mostram a grande gama de valores coincidentes entre as fases (Tabela 6.2). Mas, verifica-se a robustez do sistema em remover cargas orgânicas acima de 60% e, pelo gráfico de *box-plot*, nota-se que a carga de DQO volumétrica com dados mais homogêneos é do valor de 500 mg l⁻¹ (Figura 6.8).

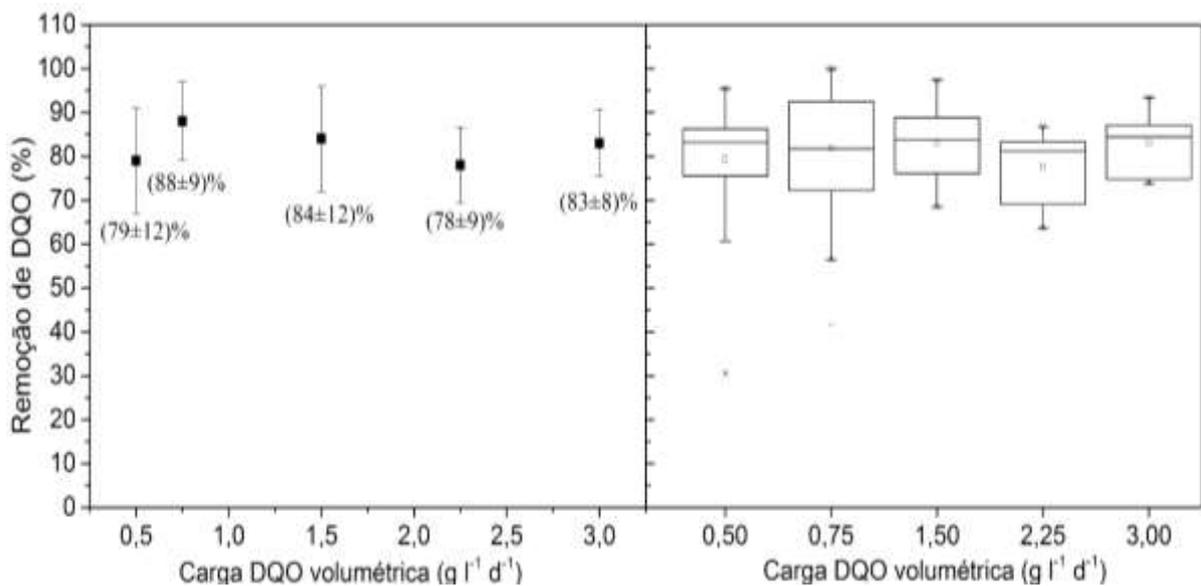


Figura 6.8 - Cargas de DQO volumétricas pela remoção de DQO. Representação da Fase I no primeiro ponto ou *box*, no segundo, Fases II a VII; terceiro indica a Fase VIII, o quarto a Fase IX e o último a Fase X.

Fonte: DA AUTORA.

6.2.3 Comparação entre as fases com base na mudança do TDH e CVS

A Figura 6.9 apresenta o comportamento dos dados em casa fase e como os parâmetros (TDH e CVS) podem ter influenciado na operação do reator.

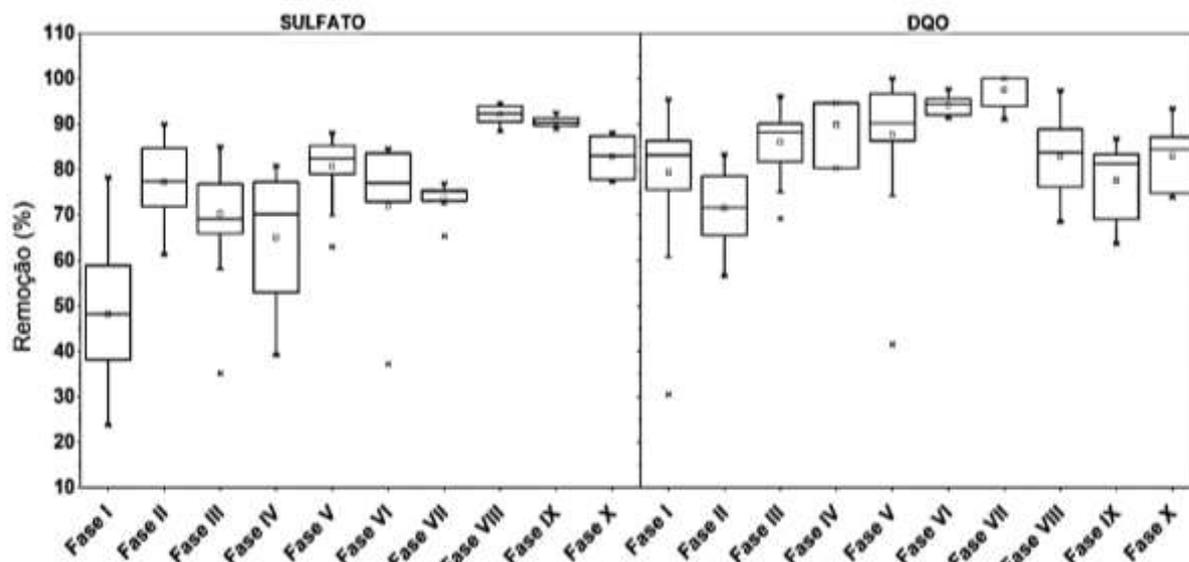


Figura 6.9 - Gráfico Box-plot mostrando o comportamento dos dados em cada fase quanto à remoção de sulfato e DQO.

Fonte: DA AUTORA.

Para a remoção de sulfato, as Fases VIII, IX e X (fases com CVS de 1,50; 2,25 e 3,00 g l⁻¹ d⁻¹, respectivamente) mostraram ter dados mais homogêneos e uma maior estabilidade do reator, com destaque para os elevados valores (acima de 90%) obtidos nas Fases VIII e IX.

Pela Figura 6.9, observa-se também a instabilidade nos dados de remoção de sulfato, já mencionada, da Fase I devido ao *box* alongado e valores máximo e mínimo discrepantes que interferem diretamente na média. Isso se deve ao fato de mudanças/condições não controláveis no sistema biológico.

Quanto à remoção de DQO, a fase com maior homogeneidade dos dados foi a Fase VI (TDH de 16h, concentração de sulfato de 500 mg l⁻¹ e adição de ferro e zinco), entretanto observa-se pouca variação nas remoções de DQO frente às variáveis impostas ao logo do tempo de operação do reator.

6.3 Avaliação da remoção de metais (Fases V-X)

Neste tópico serão discutidos os resultados das análises de metais da Fase V até a Fase X e como a adição de metais influenciou na remoção de sulfato.

6.3.1 Remoção de metais nas Fases V- VII

A Tabela 6.3 sintetiza as fases em que houve a avaliação da remoção de metais quando a carga de sulfato era de 500 mg l^{-1} . A Figura 6.10 mostra como a adição de metais refletiu na geração de sulfeto.

Tabela 6.3 - Remoção de sulfato, DQO e metais nas Fases V-X

	Fase V	Fase VI	Fase VII
Remoção Sulfato (%)	81 ± 6	72 ± 18	74 ± 3
Remoção DQO (%)	88 ± 14	$94,2 \pm 2,5$	97 ± 4
Remoção Ferro (%)	$99,2 \pm 0,7$	$99,9 \pm 0,2$	$99,8 \pm 0,3$
Remoção Zinco (%)		$99,3 \pm 0,1$	$98,6 \pm 0,7$
Remoção Cobre (%)			$99,0 \pm 0,4$

Fonte: DA AUTORA.

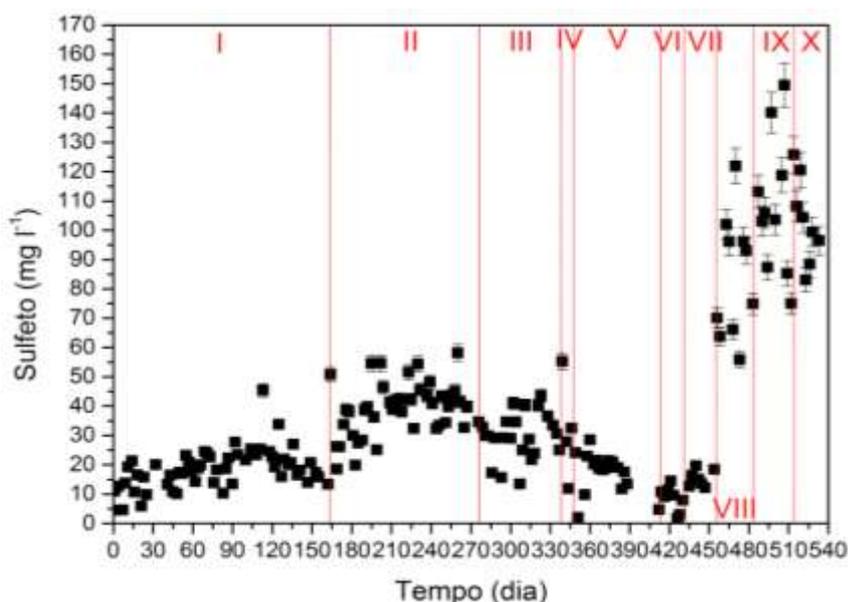


Figura 6.10 - Gráfico de geração de sulfeto em mg l^{-1} nos 533 dias de operação do reator, com incerteza de 5%.

Fonte: DA AUTORA

A adição de metais começou a ser analisada na Fase V e pode-se verificar que a adição de 100 mg l^{-1} de Fe^{2+} provocou o aumento da remoção de sulfato de $(65 \pm 18)\%$ para $(81 \pm 6)\%$ e a produção de sulfeto foi de $(30 \pm 18) \text{ mg l}^{-1}$ para $(19 \pm 7) \text{ mg l}^{-1}$ - dados comparativos das Fases IV e V, respectivamente. Segundo Vieira (2014), a diminuição da concentração do sulfeto se deve ao fato de que ele deixa de estar disponível em solução para

precipitar o ferro na forma de FeS. Para a Fase V, a remoção de ferro foi de $(99,2 \pm 0,7)\%$.

Quanto à disponibilidade do sulfeto ainda nas fases sem adição dos metais, através da Figura 6.10 e de um cálculo estimativo da quantidade de sulfeto que deve ser gerado (EQUAÇÃO 3.6), esperava-se que a produção de sulfeto estivesse em torno de 167 mg l^{-1} se toda fonte de carbono fosse consumida (500 mg l^{-1}) nas Fases I-IV. Porém, os valores encontrados representam apenas de 2 a 35% do sulfeto convertido.

Rodriguez et al. (2012) destaca três possibilidades para essa baixa detecção do sulfeto comparado ao valor teórico esperado. A primeira hipótese, relatada também por Chernicharo (2007), está relacionada com a perda de sulfeto para a atmosfera ao coletar amostra, porque a forma não dissociada (H_2S) é a encontrada em pHs inferiores a 7 e em uma proporção de apenas 50%, podendo ter o restante do sulfeto em sua fase gasosa ou dissolvido na fase líquida. A segunda possível explicação é a formação de outros compostos de enxofre como o S^0 (enxofre elementar) pela oxidação do sulfeto pelas bactérias quimiolitotróficas no ciclo do enxofre. Uma terceira suposição é a precipitação de sulfetos metálicos insolúveis.

De acordo com Beli (2014), a análise biomolecular de um reator em batelada de tratamento de DAM sintética com adição dos mesmos metais e de mesmas concentrações, revelou que a diversidade microbiana foi reduzida quando se adicionou ferro ao sistema e pode estar ligado à toxicidade deste elemento para as BRS. Porém, Tabak et al. (2004) relata que compostos de ferro não são tóxicos para as BRS desde que tenham concentrações menores que 400 mg l^{-1} . Diante disso, a mudança da remoção de sulfato da Fase IV de $(65 \pm 18)\%$ para $(81 \pm 6)\%$ da Fase V pode ser devido a adição de apenas 100 mg l^{-1} de Fe^{2+} (Tabela 6.2).

O pH afluente, deste trabalho, ajustado para 4,0 pode ter sido outro fator de grande influência para as remoções acima de 98% para ferro, pois conforme Bai et al. (2013), seu afluente possuía pH de 6,2, utilizando um reator anaeróbio de fluxo ascendente de leito múltiplo (UAMB) a 25°C , e

obteve uma remoção de ferro de 86%, além de atingir uma remoção de sulfato de 61%, sendo abaixo do encontrado neste trabalho para a Fase V.

Nas Fases VI e VII, com a adição de zinco e cobre, além da adição de ferro, não houve diferença significativa quanto à remoção de sulfato, entretanto, a remoção de DQO atingiu um valor máximo de $(97\pm 4)\%$ na Fase VII em que havia adição de ferro, zinco e cobre simultaneamente e remoção de metais esteve em torno de 98% (Figura 6.11).

A explicação para o aumento da remoção de DQO nessas duas fases é o deslocamento do equilíbrio na formação de sulfeto e consequente precipitação de sulfetos metálicos (EQUAÇÃO 3.13), pois a presença de metais estimula a degradação da matéria orgânica, junto com a conversão do sulfato.

Em paralelo, Murray e Berg (1981) ressaltam a estimulação da população metanogênica pela adição de níquel e cobalto e, principalmente, pelos dois elementos adicionados simultaneamente, melhorando o desempenho do reator, tendo como resultado uma produção de gás total e de metano aumentada em 42%.

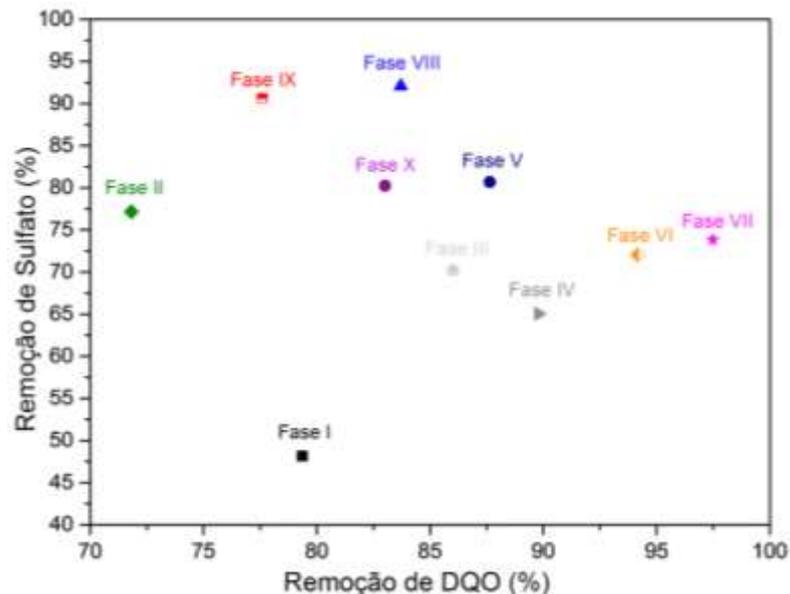


Figura 6.11- Gráfico de remoção de DQO *versus* remoção de sulfato para cada fase.
Fonte: DA AUTORA.

Apesar de Ochoa-Herrera *et. al* (2011) relatarem inibição das BRS por cobre quando a concentração variou de 0,84 mg l⁻¹ a 200 mg l⁻¹, neste trabalho, nas fases em que o cobre esteve presente, não foi observado possibilidade de toxicidade no meio devido à concentração utilizada de 5 mg l⁻¹.

Azabou, Mechichi e Sayadi (2007) mencionam que concentrações superiores a 150 mg l⁻¹ de zinco são tóxicas às BRS e Castillo *et. al* (2012) vai além, e contraria, comprovando a remoção de zinco com concentração inicial de 260 mg l⁻¹ através de nanopartículas de ZnS, valor este considerado fatal aos microrganismos redutores de sulfato.

Dessa forma, para o presente trabalho, além de não ter toxicidade por cobre, também não teve para zinco, já que este estava dentro do valor considerado tolerante.

6.3.2 Remoção de metais nas Fases VIII, IX e X

A partir da Fase VIII manteve-se a adição dos três metais simultaneamente e foi possível observar que houve um aumento significativo na concentração de sulfeto que se manteve até a Fase X (Figura 6.10).

O aumento na quantidade de sulfeto produzido é justificado pelo aumento da CVS, o que implica em uma possível precipitação de mais sulfetos metálicos caso fossem maiores as concentrações dos metais.

O aumento da carga de sulfato para 1000 mg l⁻¹(Fase VIII) resultou nas maiores remoções de sulfato observadas após 450 dias. Nesta etapa, a remoção de sulfato chegou a (92,1±1,8)%, que pode estar relacionada com a inibição de algumas populações microbianas (que não as BRS) pela presença de Cu²⁺ e tenham contribuído para diminuir a competição pelo doador de elétrons.

Ainda na Fase VIII, houve o estabelecimento do processo sulfetogênico de forma mais eficiente, visto que a porcentagem de DQO via BRS foi de (73,3±5,1)%, sendo superior a das outras fases que só tinham ferro (Fase V), ou ferro e zinco (Fase VI), ou mesmo os três metais e

concentração de sulfato de 500 mg l⁻¹ - Fase VII (Tabela 6.2 e Tabela 6.4). Para a Fase VIII a remoção de ferro foi de (99,1±0,5)%, de zinco (99,0±0,4)% e cobre (98,9±0,3)%.

Tabela 6.4 - Remoção de sulfato, DQO e metais nas Fases VII, IX e X

	Fase VIII	Fase IX	Fase X
Remoção Sulfato (%)	92,1±1,8	90,6±1,2	80±9
Remoção DQO (%)	84±12	78±9	83±8
%DQO_{BRS}	73,3±5,1	77,8±5,4	64,5±4,5
Remoção Ferro (%)	99,1±0,5	99,7±0,2	99,5±0,3
Remoção Zinco (%)	99,0±0,4	98,4±1,0	97,9±1,6
Remoção Cobre (%)	98,9±0,3	99,1±0,5	99,5±0,5

Fonte: DA AUTORA.

A remoção de sulfato teve uma pequena diminuição da Fase IX para a Fase X, de (90,6±1,2)% para (80±9)%, e a redução de DQO se manteve praticamente a mesma apesar de também ter decaído um pouco a porcentagem de DQO utilizada via BRS (de 77,8±5,4% para 64,5±4,5%). Essa alteração pode ter sido provocada pela mudança do TDH de 16h pra 12h que, interessantemente, manteve as remoções dos metais em quase total, sendo a remoção de ferro de (99,5±0,3)%, zinco igual a (97,9±1,6)% e cobre (99,5±0,5)%.

No geral, o reator UASB se mostrou robusto à remoção de metais mesmo com mudanças no TDH ou na concentração afluyente de sulfato, de forma que as remoções foram maiores que 96% para quaisquer metais estudados, e a concentração de cobre de 5 mg l⁻¹ utilizada não foi parâmetro de inibição da atividade das BRS.

6.3.3 Análise do biogás das Fases III- IX

O biogás coletado no separador trifásico do reator foi analisado para as Fases III, IV, V, VI, VII, VIII e IX. O resultado se encontra na Figura 6.12. A concentração média de H₂S foi igual a (3,2±0,5)10⁻⁴ mol l⁻¹, CH₄ igual a (6±7)10⁻³ mol l⁻¹, CO₂ igual a (1±1)10⁻³ mol l⁻¹ e N₂ igual a (3±2)10⁻² mol l⁻¹.

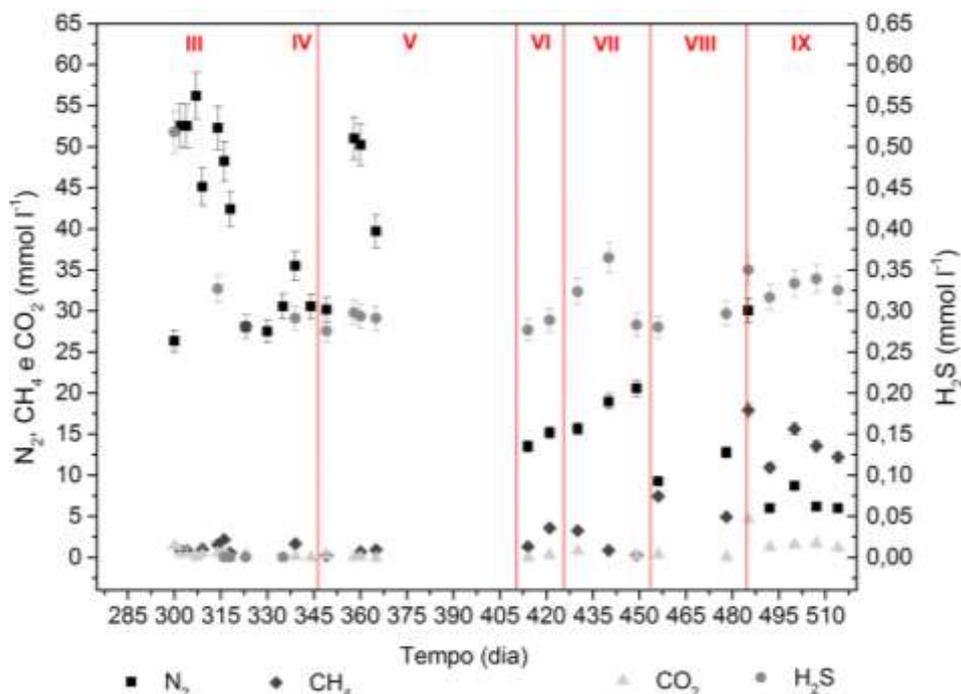


Figura 6.12- Resultado análise do biogás coletado do separador trifásico em mol l⁻¹, com incerteza de 5%.

Fonte: DA AUTORA.

De acordo com Chernicharo (2007), ferro, cobalto, níquel e molibdênio são importantes micronutrientes que as bactérias necessitam para formar o metano a partir do acetato. Essa é a possível explicação para o aumento da produção de metano depois de 375 dias de operação do reator, já que haviam sido adicionados 100 mg l⁻¹ de Fe²⁺ na Fase V e foi mantido até a Fase IX.

Takashima, Shimada e Speece (2011) avaliaram a mínima quantidade dos elementos traços (Fe, Ni, Co e Zn) na fermentação da glicose em metano de forma termofílica e mesofílica. Os resultados mostraram que o sistema termofílico necessita de quantidades maiores (2,2-7,8 vezes) dos metais traços do que o sistema mesófilo.

Para os metais em análise neste trabalho, são requeridos 4,3 mg l⁻¹ de Fe e 2,3 mg l⁻¹ de Zn para o sistema termofílico e para o mesofílico as quantidades são: 1,9 e 0,47 mg l⁻¹, respectivamente. Os valores mínimos encontrados na literatura estão bem abaixo dos utilizados neste trabalho, o que significa que a digestão anaeróbia está ocorrendo com boa atividade.

Complementando a Figura 6.12, tem-se a Figura 6.13 que traz os gases em termos de porcentagem. Dela, depreende-se que a maior parcela do

biogás é correspondente de N_2 com porcentagem de $(81,0 \pm 24,8)\%$, depois CH_4 com $(20,3 \pm 23,5)\%$, CO_2 com $(2,3 \pm 2,8)\%$ e H_2S com $(1,2 \pm 0,5)\%$.

Os baixos valores de H_2S já foram justificados no item 6.3 e, junto com o CO_2 , indicam que estas espécies permaneceram na fase líquida (PIMENTA, 2014).

No caso do H_2S , tal explicação está no valor de pH médio efluente no valor de $(6,3 \pm 0,6)$, o qual está próximo do pK_{a1} do sulfeto igual a 6,97, conforme Equação 3.8. A consequência disso é o deslocamento do equilíbrio para a direita no sentido da formação do sulfeto da forma dissociada (HS^-)-fase líquida.

Com relação ao baixo percentual médio encontrado para o CH_4 de $(20,3 \pm 23,5)\%$ e $(2,3 \pm 2,8)\%$ para o CO_2 , comprova-se o estabelecimento na sulfetogênese no reator.

Conforme relatado por Noyola; Morgan-Sagastume; López-Hernández (2006), em reatores UASB metanogênicos, tratando esgoto doméstico, o CH_4 representa de 60 a 65% e o CO_2 de 35 a 40% da composição do biogás. Os resultados deste trabalho indicam então que a porcentagem de DQO utilizada para a metanogênese foi muito pequena no geral.

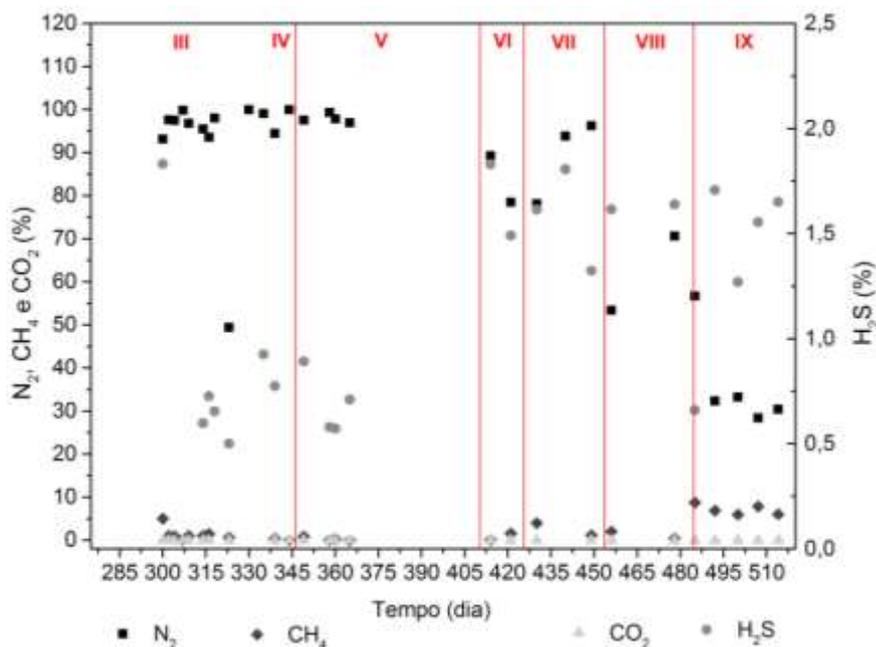


Figura 6.13- Resultado análise do biogás coletado do separador trifásico em %.
Fonte: DA AUTORA.

A fim de confirmar o estabelecimento da sulfetogênese e a oxidação do etanol por via completa, foram feitos cálculos segundo Pimenta (2014). Sabe-se que cada 1 g de SO_4 requer 0,67 g de DQO para assegurar a completa redução do sulfato. Com bases nessa relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ e na DQO removida no reator, calculou-se a porcentagem de DQO que foi utilizada para redução do sulfato (DQO_{SO_4}) e para produção de metano (DQO_{CH_4}).

Pela Figura 6.14, observa-se que a adição de Fe na Fase V provocou um aumento na fração de DQO removida via sulfato, mas com a adição de Zn na Fase VI e Cu na Fase VIII, tal fração voltou para próximo de 50%, deixando-o bem equilibrado quanto ao consórcio microbiano. Além disso, as últimas três fases foram o auge da sulfetogênese, visto que foram as fases com o aumento da concentração de sulfato afluyente.

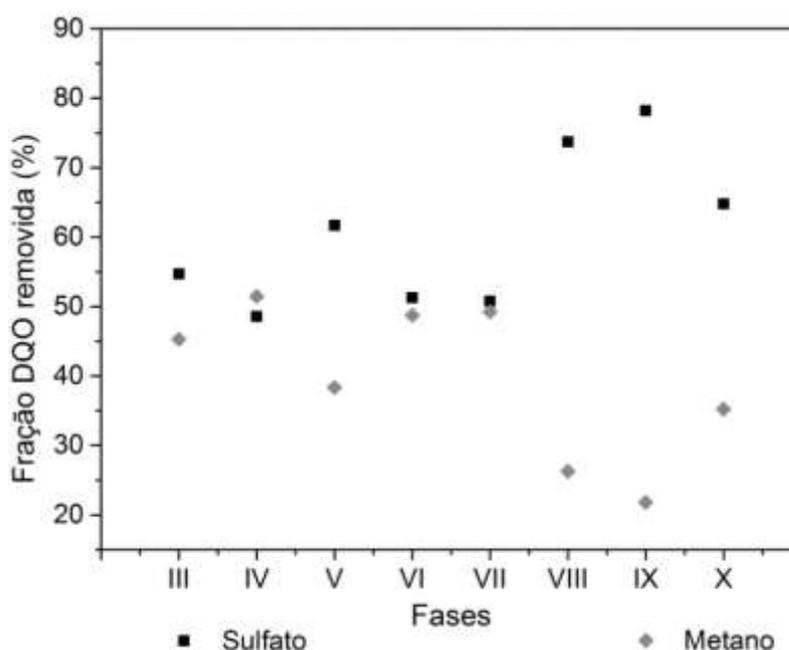


Figura 6.14- Balanço da quantidade de DQO que foi utilizada via sulfato ou via metano. Fonte: DA AUTORA.

6.4 Efeito da recirculação do efluente (Fases III e IV)

As Fases III e IV refletem o efeito da recirculação do efluente no sistema com a adição de um tanque de precipitação de metais. O sistema foi montado conforme descrito no item 5.3. Os resultados obtidos de remoção

média de sulfato e DQO efluente, nessas duas fases, podem ser vistos na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Resultados obtidos nas Fases III e IV na presença do tanque de precipitação e recirculação do efluente.

	Fase III	Fase IV
Remoção Sulfato (%)	70±10	65±18
Remoção DQO (%)	86±7	90±8

Fonte: DA AUTORA.

Essas duas fases foram bastante conturbadas devido à instabilidade causada pela adição do tanque de precipitação. Os resultados obtidos para a remoção do ferro na saída do tanque de precipitação não foram positivos e por isso não estão mostrados. Essa foi a razão para este ter sido retirado do circuito já que sua finalidade era a precipitação de metais antes da DAM entrar no reator.

A Figura 6.15 mostra a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – que pode impossibilitar a precipitação completa de ferro, de acordo com Martins *et. al* (2009), quando acontecia o entupimento da mangueira de alimentação na entrada do tanque, o que fazia também com que abaixasse seu nível, tendo um TDH menor que 1h, o qual não era o desejado.

A razão para o mau funcionamento do tanque de precipitação provavelmente está relacionada ao TDH que foi insuficiente para a precipitação completa do ferro causada por caminhos preferenciais, ou mesmo o projeto do tanque.



Figura 6.15 - Fotos da formação de ferro fêrrico na parede do tanque de precipitação.

Fonte: Arquivo pessoal.

Entretanto, pela Tabela 6.5, observa-se que as análises feitas no afluente e no efluente tratado se mostraram satisfatórias tanto com a presença do tanque (Fase III) que teve remoção média de sulfato (70 ± 10)% e DQO (86 ± 7)%, quanto na Fase IV (sem o tanque) com remoção de sulfato (65 ± 18)% e DQO (90 ± 8)%, mesmo com um período de operação curto que serviu apenas para a volta da estabilidade do reator a fim de se começar uma nova fase com a adição dos metais.

A Figura 6.16 reflete a instabilidade dos dados na remoção de sulfato com um valor mínimo muito discrepante na Fase III e um *box* alongado na Fase IV. Já para a remoção de DQO, os *box* estão menores e mostram maior homogeneidade dos dados. Na Fase IV os dados estão melhores distribuídos que os da Fase III, tendo valores máximo e mínimo mais coerentes com o conjunto de dados.

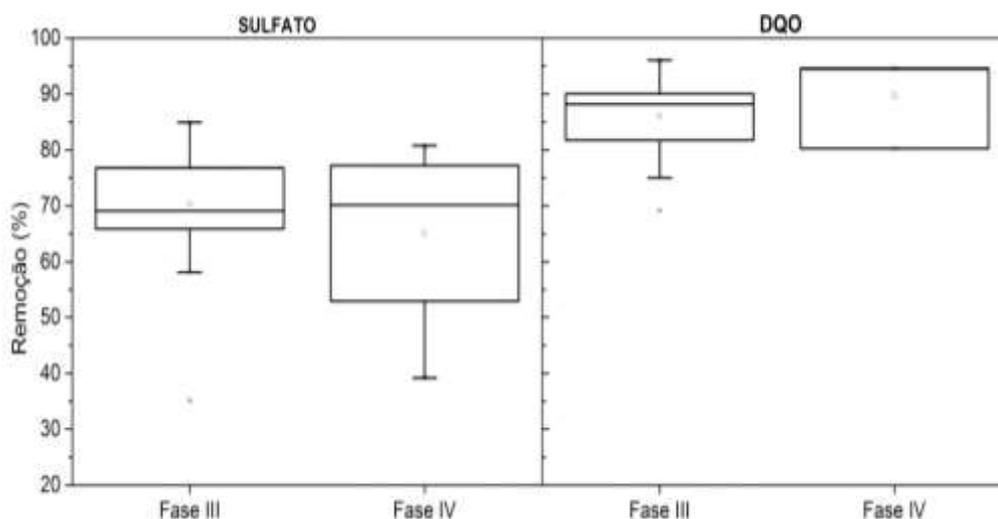


Figura 6.16 - Distribuição dos dados em gráfico box-plot para as Fases III e IV.
Fonte: DA AUTORA.

6.5 Ensaio hidrodinâmico

O ensaio hidrodinâmico do reator UASB na Fase X teve como resposta um valor de N igual a 20, representando então 20 reatores em série de mistura completa. Além disso, foi verificado o valor de dispersão igual a 0,02. Ambos os valores indicam o comportamento próximo do regime pistonado. Porém, possui um afastamento deste comportamento por

apresentar o D/uL maior que 0,01 (Levenspiel, 2000), que pode talvez ser explicado pelo movimento do grânulo dentro do reator, se aproximando mais de um reator de mistura completa devido à elevada dispersão longitudinal.

A curva-resposta ao estímulo degrau no reator (Curva C) foi obtida com o auxílio do programa OriginPro 9.0® e os dados foram normalizados pelo ajuste sigmoidal de *Boltzmann*, sendo assim possível traçar a curva E, conforme Figura 6.17.

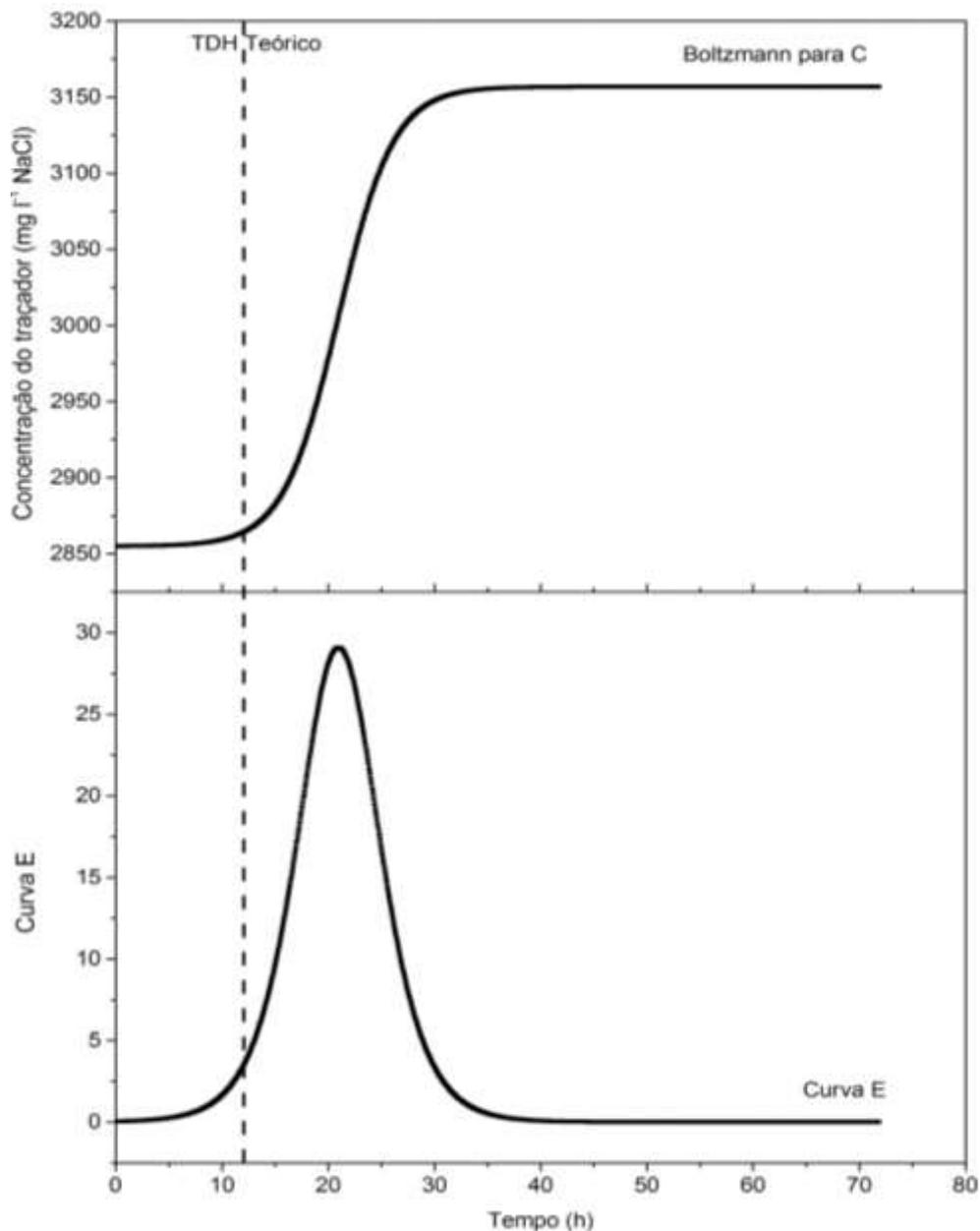


Figura 6.17- A Curva C e a Curva E representam a resposta ao estímulo degrau no reator UASB utilizando TDH de 12h.

Fonte: DA AUTORA.

Pela Figura 6.17 observa-se o retardo da Curva E representando um valor de TDH médio obtido pelo teste hidrodinâmico de 21h, sendo este, maior que o TDH teórico de 12 h. De acordo com Levenspiel (2000), tal fato está relacionado com comportamentos de reatores divergindo do escoamento pistonado. As hipóteses para isso podem ser devido à resistência a transferência do líquido dentro do reator ou a erros no ajuste da vazão.

6.6 Cinética de Consumo de Sulfato

Ao final das Fases I, II, V, VII, VIII e IX foram feitos ajustes cinéticos de primeira ordem através dos perfis realizados, conforme ajuste da Equação 5.11 no software Origin 9.0, para a conversão do sulfato (Figura 6.19). Justifica-se o uso de tal equação para o presente estudo devido ao regime de escoamento do reator, que apesar de se apresentar próximo do pistonado se diverge deste escoamento ao verificar o valor de dispersão igual a 0,02 e TDH real maior que o TDH teórico.

Os valores obtidos para a constante cinética aparente (k_{ap}), em cada fase avaliada, se encontram na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Parâmetro cinético (k_{ap}), concentração de sulfato residual (S_R) dado pelo ajuste cinético, remoção média de sulfato nas fases e remoção de sulfato em 1h dado pelo perfil. Dados obtidos das fases I, II, V, VII, VIII, IX.

	Fase I	Fase II	Fase V	Fase VII	Fase VIII	Fase IX
k_{ap} (h^{-1})	0,61±0,16	1,90±0,63	2,35±0,65	2,77±0,60	1,10±0,48	1,16±0,19
S_R ($mg\ l^{-1}$)	178,8±9,7	74,9±9,0	61,7±6,1	73,6±4,1	91,2±2,3	170,0±14,3
Remoção Sulfato(%)	48±13	77±8	81±6	74±3	92,1±1,8	90,6±1,2
Remoção em 1h (%)	32,7±3,3	73,7±7,4	79,4±7,9	80,5±1,6	64,0±3,2	65,0±1,3

Fonte: DA AUTORA.

Uma diferença significativa foi encontrada na comparação entre as Fases I e II, que corroborou com ao aumento da remoção de sulfato observada (48±13% para 77±8% -Tabela 6.6). A mudança de TDH para 16h

(Fase II) e, conseqüentemente, o aumento da CVS foram os principais parâmetros para o estabelecimento de um sistema sulfetogênico.

As concentrações residuais de sulfato (S_R) observadas nos perfis diminuíram nas Fases II, V e VII, refletindo não apenas um aumento na taxa de remoção de sulfato, mas também um aumento na remoção global de sulfato (Tabela 6.6).

Outra consideração importante a ser feita sobre o sulfato residual é que antes de acabar a realização dos perfis, a DQO já havia sido praticamente toda consumida nos primeiros TDH (Figura 6.18), o que acarreta em uma remoção de sulfato menor que 100%, pois assim, não há mais fonte de carbono disponível para a completa conversão do sulfato.

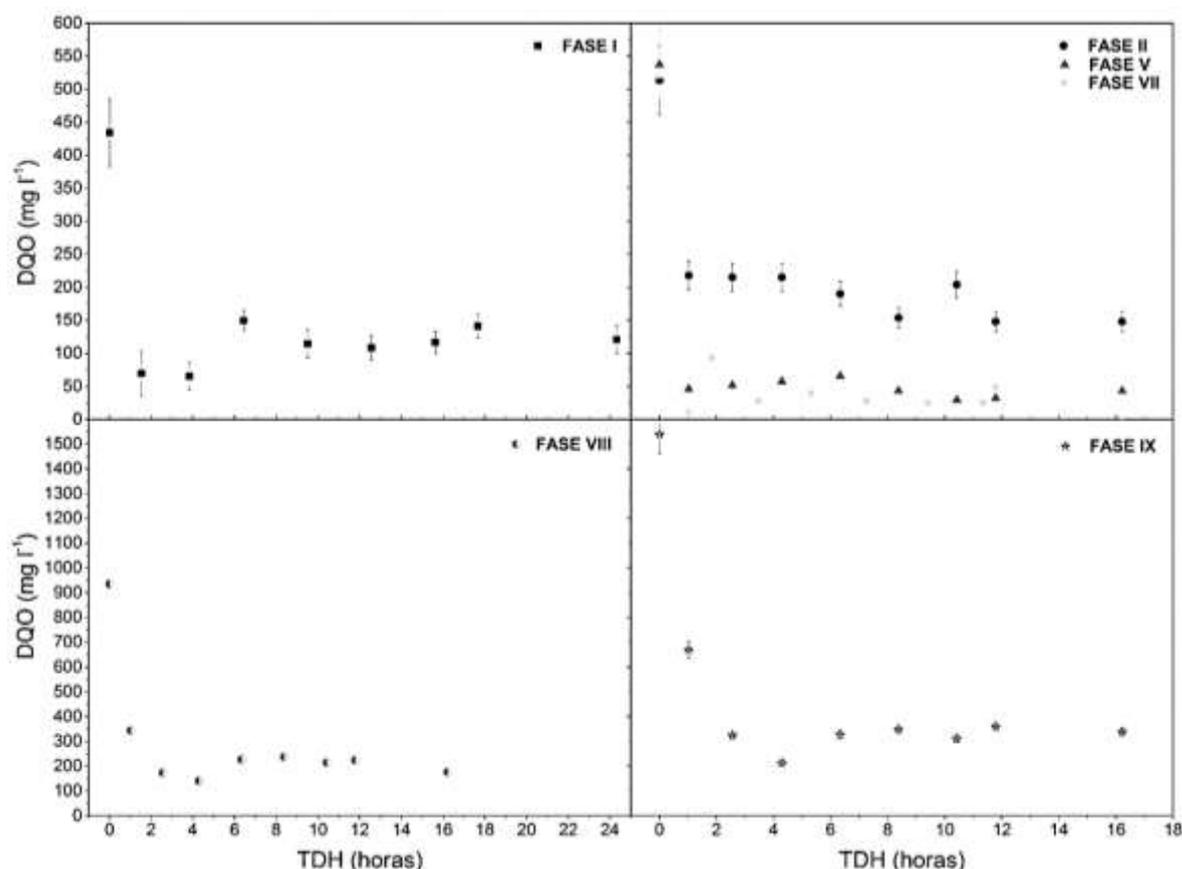


Figura 6.18- Gráfico representativo do consumo de DQO em mg l^{-1} em que é o possível responsável por gerar o sulfato residual. As incertezas consideradas foram: 10% para as Fases I, II, V; 2% para a Fase VII e VIII; 5% para a Fase IX.

Fonte: DA AUTORA.

O aumento da concentração de sulfato aplicada (Fase VIII) para 1500 mg l^{-1} fez com que a constante cinética k_{ap} diminuísse, de forma que a

conversão de sulfato ocorreu de forma mais lenta comparada as Fases II, V e VII (Tabela 6.6).

Ainda pela Tabela 6.6, nota-se que o consumo de sulfato aconteceu de forma mais acentuada na Fase VII, visto que em 1h, aproximadamente $(80,5 \pm 1,6)\%$ do sulfato já havia sido convertido (k_{ap} igual a $(2,77 \pm 0,60)h^{-1}$), sendo que houve apenas $(32,7 \pm 3,3)\%$ de conversão da Fase I, $(73,7 \pm 7,4)\%$ na Fase II e $(79,4 \pm 7,9)\%$ na Fase V. O que significa que quando houve a adição de ferro, cobre e zinco, simultaneamente, a taxa de conversão de sulfato foi a maior.

Através da Figura 6.19, nota-se que os valores finais de sulfato se encontram entre 25 a 150 $mg\ l^{-1}$ no TDH de 16h (Fases II, V, VII e VIII) e no de 24h, os dados encontram-se entre 150 e 225 $mg\ l^{-1}$, revelando que ambos intervalos de valores se encontram dentro do permitido pelo CONAMA n° 357/05, que é de até 250 $mg\ l^{-1}$.

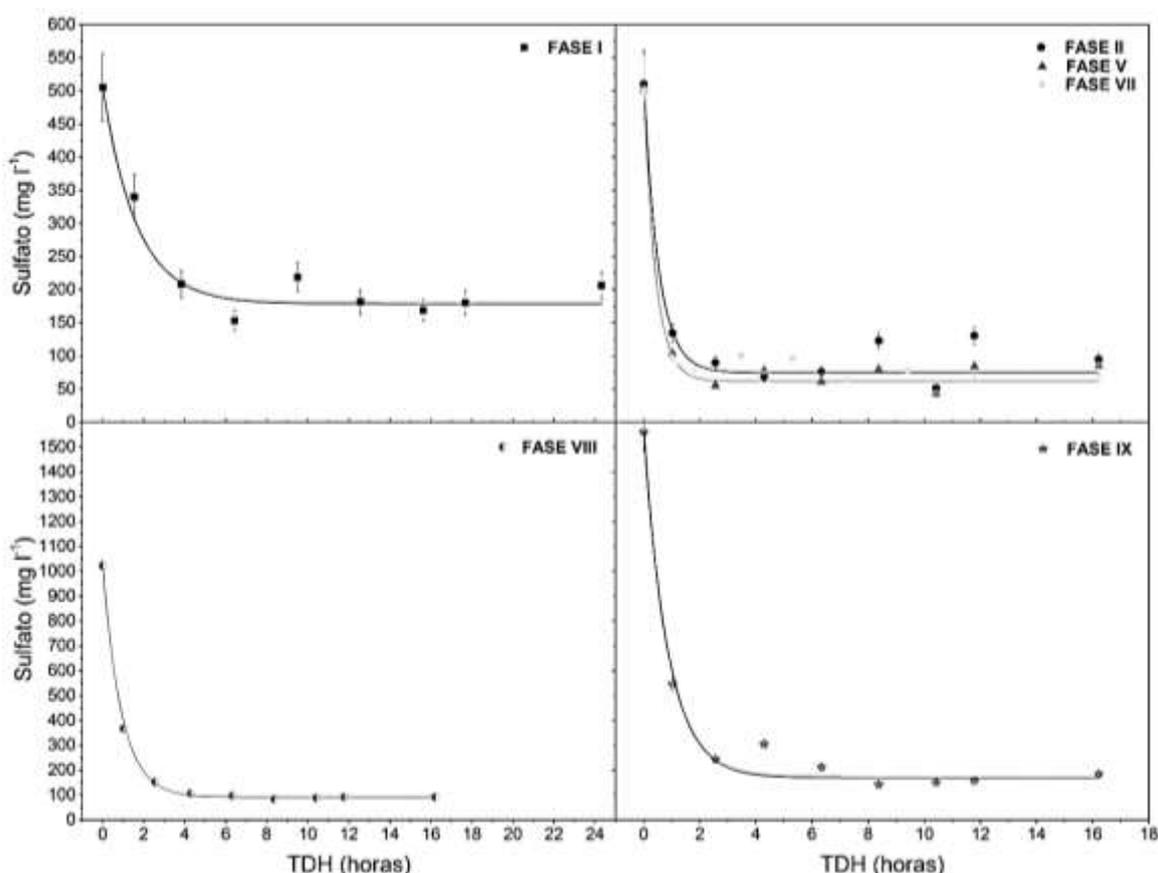


Figura 6.19 – Ajustes cinéticos feitos pelos perfis das Fases I, II, V, VII, VIII e IX. As incertezas consideradas foram: 10% para as Fases I, II, V; 2% para a Fase VII e VIII; 5% para a Fase IX.

Fonte: DA AUTORA.

Vieira (2014) fez um estudo semelhante utilizando reator batelada para tratamento de DAM sintética, etanol como fonte de carbono e 500 mg l⁻¹ de sulfato afluente, obtendo uma constante cinética (k) no valor de (0,342±0,089) h⁻¹, e ao adicionar 100 mg l⁻¹ de ferro, a constante mudou para (0,268±0,057) h⁻¹. Isso mostra que o reator UASB foi melhor empregado no tratamento de DAM, apresentando uma maior velocidade no consumo de sulfato na Fase I e V, caracterizado pelos valores de k iguais a (0,61±0,16) h⁻¹ e (2,35±0,65) h⁻¹, respectivamente.

Outro parâmetro cinético avaliado foi a velocidade média ($v_{média}$) calculada através da Equação 5.12. Seus valores, para cada fase, estão presentes na Tabela 6.7.

Tabela 6.7- Parâmetros cinéticos (k_{ap} e $v_{média}$), concentração de sulfato residual dado pelo ajuste cinético nas fases avaliadas. Dados obtidos das fases I, II, V, VII, VIII, IX.

	Fase I	Fase II	Fase V	Fase VII	Fase VIII	Fase IX
k_{ap} (h ⁻¹)	0,61±0,16	1,90±0,63	2,35±0,65	2,77±0,60	1,10±0,48	1,16±0,19
S_R (mg l ⁻¹)	178,8±9,7	74,9±9,0	61,7±6,1	73,6±4,1	91,2±2,3	170,0±14,3
$v_{média}$ (mg l ⁻¹ h ⁻¹)	198,7±53,9	826,1± 272,5	1033,6± 291,2	1176,6± 265,3	1024,4± 439,7	1622,0± 267,8

Fonte: DA AUTORA.

A maior velocidade média pela Tabela 6.7 foi encontrada na Fase IX, apesar desta apresentar S_R igual a (170,0±14,3) mg l⁻¹ e o valor de k_{ap} não ter sido o maior. Essa ressalva pode ser vista melhor nas Figura 6.20 e Figura 6.21. A explicação para isso pode estar intimamente ligada à concentração de sulfato aplicada de 1500 mg l⁻¹, já que nas figuras mostram que para as outras fases com concentração de sulfato de 1000 ou 500 mg l⁻¹, os valores da velocidade média foram menores que 1300 mg l⁻¹ h⁻¹. Ademais, para a Fase IX verificou-se que a maior CVS removida.

É interessante notar também que na Figura 6.21, embora as Fases II, V e VII apresentem a mesma CVS, suas velocidades médias foram crescentes (826,1±272,5 mg l⁻¹ h⁻¹, 1033,6±291,2 mg l⁻¹ h⁻¹ e 1176,6±265,3 mg l⁻¹ h⁻¹, respectivamente). Além disso, as Fases V e VII têm valores muito

próximos e maiores que a Fase II, representando a mudança provocada no sistema quando houve a adição dos metais.

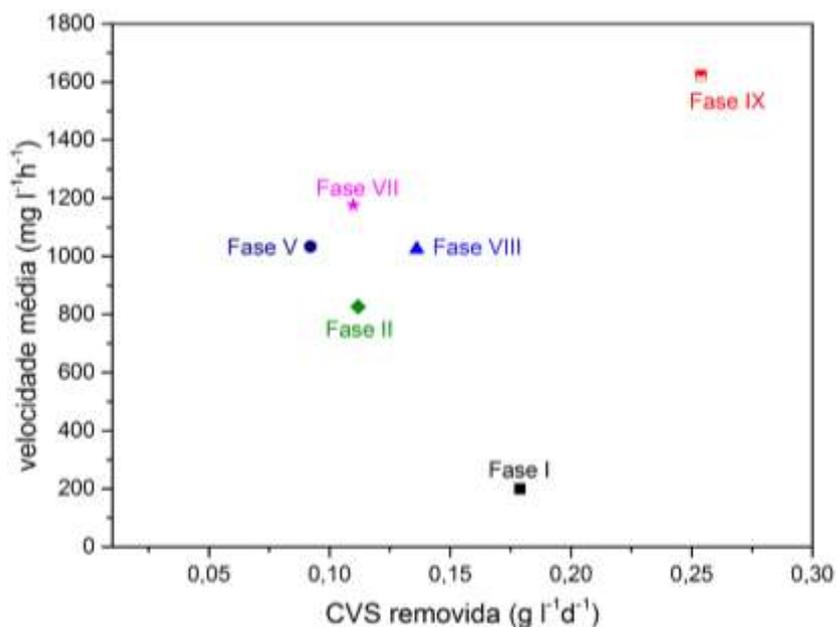


Figura 6.20- Gráfico da CVS removida pela velocidade média para cada fase analisada. Fonte: DA AUTORA.

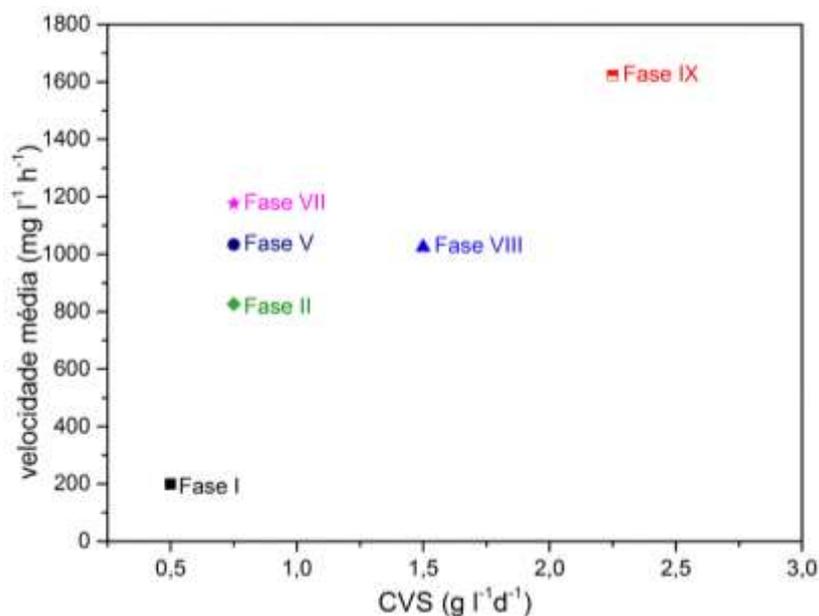


Figura 6.21- Gráfico da CVS aplicada pela velocidade média para cada fase analisada. Fonte: DA AUTORA.

Moosa, Nemati e Harrison (2002) obtiveram uma velocidade de reação de 7 mg l⁻¹ h⁻¹ para a concentração de sulfato de 1000 mg l⁻¹ quando utilizou o acetato como doador de elétron em operação batelada.

Oyekola, Hille e Harrison (2010) conseguiram a maior taxa de consumo de sulfato no valor de $90 \text{ mg l}^{-1}\text{h}^{-1}$ quando a concentração afluyente de sulfato foi de 10000 mg l^{-1} e o TDH de 24h. O doador de elétrons e a fonte de carbono utilizada foi o lactato.

Tais resultados podem inferir que o etanol apresenta uma maior velocidade de consumo de sulfato comparado ao acetato e o lactato, mesmo este último sendo a fonte de carbono preferencial junto com o etanol devido às energias livres de Gibbs mais favoráveis, segundo Equações 3.10 e 3.13, para o tratamento biológico de águas residuárias contendo sulfato.

A concentração de sulfato de 10000 mg l^{-1} e o TDH de 24h do trabalho de Oyekola, Hille e Harrison (2010) podem ter sido parâmetros de influência também, já que a conversão chegou a apenas 22%. Isso pode estar relacionado com o que já foi mencionado sobre a conversão praticamente completa da fonte de carbono antes de atingir o TDH final.

No geral, o reator UASB se mostrou muito robusto ao tratamento de drenagem ácida de minas sintética comparado ao reator batelada de Vieira (2014) para o ajuste de primeira ordem, principalmente quando as condições eram mais favoráveis à remoção de sulfato, neste caso, quando se adicionou 100 mg l^{-1} de Fe^{2+} ao sistema.

Com relação à velocidade de consumo de sulfato em $\text{mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, o reator UASB também continuou em destaque aos bateladas de Oyekola, Hille e Harrison (2010) e Moosa, Nemati e Harrison (2002), tendo velocidades médias maiores que as relatadas na literatura.

7 CONCLUSÕES

O reator UASB, em escala de bancada, se mostrou robusto e eficiente no tratamento biológico de DAM sintética, sendo capaz de produzir alcalinidade suficiente para aumentar o pH afluente ajustado de 4,0 para $(6,3 \pm 0,6)$ e obter sulfato efluente em concentrações dentro das especificações exigidas pelo CONAMA.

A mudança de TDH no decorrer do tempo de operação aperfeiçoou o processo, de forma que aumentou a remoção de sulfato, de $(48 \pm 13)\%$ da Fase I para $(77 \pm 8)\%$ na Fase II, e ao mudar o TDH para 12h, a remoção de sulfato foi para $(80 \pm 9)\%$ na Fase X.

Paralelamente, o aumento da CVS foi o que resultou em maior eficiência na sulfetogênese, obtendo um ápice na remoção média de sulfato de $(92,1 \pm 1,8)\%$ quando a CVS era de $1,50 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$. Além disso, verificou-se que maiores CVS implicaram em maiores remoções de sulfato.

Com relação aos metais, o reator UASB conseguiu remoções acima de 96% para quaisquer metais, CVS ou TDH. Constatou-se também que havia ainda mais sulfeto disponível para precipitar maiores quantidades de metais ou até outros elementos.

Além disso, a adição de metais favoreceu o processo sulfetogênico. O ápice na remoção de sulfato e porcentagem de DQO utilizada via sulfetogênese aconteceu na Fase IX. Os valores para cada situação são $(90,6 \pm 1,2)\%$ e $77,8 \pm 5,4\%$, respectivamente.

A recirculação do efluente não obteve resultados satisfatórios e o tanque de precipitação foi retirado do sistema. Já os estudos cinéticos, comprovaram a otimização do processo de redução de sulfato, quando em condições favoráveis. A melhor condição foi para o TDH de 16h, CVS de $0,75 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ e adição de Fe, Zn e Cu. O valor da constante cinética aparente (k_{ap}) foi de $(2,8 \pm 0,6) \text{ h}^{-1}$ – Fase VII.

Com relação à velocidade média ($v_{média}$), o maior valor foi encontrado na Fase IX $(1622,0 \pm 267,8) \text{ mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ em que a carga de sulfato era de 1500 mg l^{-1} , TDH de 16h e havia adição de Fe, Zn e Cu simultaneamente.

REFERÊNCIAS

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, D.C., 2012.

AZABOU, S.; MECHICHI, T.; SAYADI, S. Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. **Miner Eng**; v. 20, p. 173–8, 2007.

BAI, H.; KANG, Y.; QUAN, H.; HAN, Y.; SUN, J.; FENG, Y. Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. **Bioresource Technology**, v.128, p. 818–822, 2013.

BARTON, L. L.; HAMILTON, W. A. Sulphate-reducing Bacteria. **Environmental and Engineered Systems**, Cambridge University Press, p.533, 2009.

BEKMEZCI, O. K.; UCAR, D.; KAKSONEN, A.H.; Sahinkaya, E. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 189, p. 670-676, 2011.

BELI, E. **Estudo da diversidade microbiana em reator ASBR no tratamento de drenagem ácida de minas sintética sob diferentes condições operacionais**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

BENNER, S.G.; BLOWES, D.W.; CLOUD, W.D.; HERBERT Jr., R.B.; PTACEK, C.J. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 2793-2799, 1999.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a **Política Nacional de Resíduos Sólidos**; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 14 maio 2015.

BIGHAM, J.M.; NORDSTROM, D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers CN, Jambor JL, Nordstrom DK, editors. Sulfate minerals: crystallography geochemistry and environmental significance. Virginia: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **Mineralogical Society of America**, Chantilly, 2000.

BOLOGO, V., MAREE, J.P., CARLSSON, F. Application of magnesium hydroxide and barium hydroxide for the removal of metals and sulphate fromminewater. **Water AS**, v. 38, p. 23–28, 2012.

BRATKOVA, S.; KOUMANOVA, B.; BESCHKOV, V. Biological treatment of mining wastewaters by fixed-bed bioreactors at high organic loading. **Bioresource Technology**, v. 137, p.409-413, 2013.

CAMMARCK, R., FERNANDEZ, V.M., HATCHIKIAN, E.C. Nickel–iron hydrogenase. **Methods Enzymol.** v. 243, p. 43–68, 1994.

CASTILLO, J.; PÉREZ-LÓPEZ, R; CARABALLO, M.A.; NIETO, J.M.; MARTINS, M.; COSTA, M.C.; OLÍAS, M.; CERÓN, J.C.; TUCOULOU, R. Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment. **Science of the Total Environment**, v. 423, p.176–184, 2012.

CASTRO, H. F.; WILLIAMS, N. H.; OGRAM, A. Phylogeny of sulphate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 31, 2000.

CELIS-GARCÍA, L.B.; GONZÁLEZ-BLANCO, G.; MERAZ, M. Removal of sulfur inorganic compounds by a biofilm of sulfate reducing and sulfide oxidizing bacteria in a down-flow fluidized bed reactor. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 83, p. 260–268, 2008.
CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. ampl. e atual. Belo Horizonte, MG: DESA/UFMG, 2007.

CIPRIANI, M. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. 2002. 332 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Administração e Política de Recursos Minerais)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Sulfato**. São Paulo: CETESB, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução Conama nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008.

Disponível em:<

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 14 maio 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 23 set. 2014.

CORTINA, J. L.; LAGRECA, I.PABLO, J Passive in situ remediation of metal polluted water with caustic magnesia: evidence from column experiments. **Environ Sci Technol.**, v. 37 p. 1971–7, 2003.

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.

DOLLA, A.; FURNIER, M.; DERMOUN, Z. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. **Journal of Biotechnology**, v. 126, p.87-100, 2006.

EDWARDS, K.J.; BOND, P.L.; GIHRING, T.M.; J.F. BANFIELD. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. **Science**, v. 287, p. 1796-1799, 2000.

Expert Team of the Inter-Ministerial Committee, Mine water management in the Witwatersrand Gold Fields with special emphasis on acid mine drainage. Report to the Inter-Ministerial Committee on Acid Mine Drainage, **Department of Water Affairs (DWA)**, Pretoria, 2010.

GAIKWAD, R.W., SAPKAL, R.S., SAPKAL, V.S. Removal of copper ions from acid mine drainage wastewater using ion-exchange technique: factorial design analysis. *J. Water Resour. Prot.*, v.2, p. 984–989, 2010.

GARCIA, C.; MORENO, D.A.; BALLESTER, A.; BLÀZQUZ, M.L.; GONZÁLEZ, F. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, v. 14 (9), p. 997-1008, 2001.

GHAEDI, M.; BIYAREH, M.N.; KOKHDAN, S.N.; SHAMSALDINI, S.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, SHAHRIYAR, A.S. Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated as new adsorbents for removal of Congo Red from aqueous solution: kinetic and isotherm study. *Mat. Sci. Eng.*, v. 32, p. 725–734, 2006.

GRAY, N.F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, v. 27, p. 358-361, 1997.

HANSEN, T.A. Metabolism of sulphate-reducing prokaryotes. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 66, p. 165-185, 1994.

HAO, O.J. Metal effects on sulfur cycle bacteria and metal removal by sulfate reducing bacteria. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, IWA Publishing, London, p. 393-414, 2000.

HEDIN, R. S. Recovery of marketable iron oxide from mine drainage. Proc, National **Mtg of the American Soc of Mining and Reclamation**, Lexington, p. 517–526, 2002.

HEVIÁNKOVÀ, S.; BESTOVÁ, I.; KYNCL, M. The application of wood ash as a reagent in acid mine drainage treatment. *Minerals Engineering*, v. 56, p. 109–111, 2014.

HIRASAWA, J. S. **Avaliação da metanogênese e sulfetogênese na presença de oxigênio , sob diferentes relações etanol/sulfato, utilizando técnicas de biologia molecular.** Tese. 2007. 133p. (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de Sao Carlos, São Carlos, SP, 2007

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.

HUISMAN, J.L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluente treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, p. 106-113, 2006.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S. VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 51. p. 572-579, 1986.

JOHNSON, D.B. Acidophilic microbial communities: candidates for bioremediation of acidic mine effluents. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 35, p. 41-58, 1995.

JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. Carbon, iron and sulfur metabolism in acidophilic micro-organisms. **Adv. Microb. Physiol.**; v. 54, p. 201-255, 2008.

KAKSONEN , A.H.; PLUMB, J.J.; FRANZMANN, P.D.; PUHAKKA, J.A. Simple organic electron donors support diverse sulfate-reducing communities in fluidized-bed reactors treating acidic metal- and sulfate-containing wastewater. **FEMS Microbiology Ecology**, v.47, p. 279-289, 2004.

KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. Sulfate reduction based process for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. **Engineering in Life Science**, v. 7, n.6, p. 541-564, 2007.

KOLMERT, A. JOHNSON, D.B. Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.76, p. 836-843, 2001.

LENS, P.N.L.; KUENEN, J.G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. **Water Science and Technology**, v. 14, p. 57-66, 2001.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3.ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 2000.

LIMA, A.C.F.; SILVA, M.M.; LEITE, S.G.F.; GONÇALVES, M.M.M.; GRANATO, M. Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactors for heavy metals decontamination. **Clean Technology for the Mining Industry**, University of Concepción, Concepción-Chile, p. 141-152, 1996.

LYEW, D.; SHEPPARD, J. Use of conductivity to monitor the treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria. **Elsevier Science**, p. 2081-2086, 2001.

MARCELLO, R.R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H.G.; BERNARDIN, A.M. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **J Environ Manag**, v. 88, p. 1280-1284, 2008.

MARTINS, M.; FALEIRO, M.L.; BARROS, R.J.; VERÍSSIMO, A. R.; BARREIROS, M.A.; COSTA, M.C. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. **Journal of Hazardous Materials**, Portugal, v. 166, p.706-713, 2009.

MOHAN, S. V.; RAO, N.C.; PRASAD, K.K.; SARMA, P.N. Bioaugmentation on an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2849-2857, 2005.

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.

MORI, K.; KIM, H.; KAKEGAWA, T. ; HANADA, S . A novel lineage of sulphate-reducing microorganisms: Thermodesulfobiaceae fam. nov., Thermodesulfobium narugense, gen. nov., sp nov., a new thermophilic isolate from a hot spring. **Extremophiles**, v. 7, p. 283-90, 2003.

MUNIZ, D. H. DE F. E.; OLIVEIRA-FILHO E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1/2, p. 83-100, 2006.

MURRAY, W.D.; BERG, L.V.D. Effects of Nickel, Cobalt, and Molybdenum on Performance of Methanogenic Fixed-Film Reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, p. 502-505, 1981.

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

NECULITA, C.M.; ZAGURY, G. J.; BUSSIÈRE, B. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: I. Effect of hydraulic retention time. **Applied Geochemistry**, v. 23, p.3442-3451, 2008.

NECULITA, C.M.; ZAGURY, G. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term and reactive mixture characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 358-366, 2008.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of Biogas Produced in Anaerobic Reactors for Domestic Wastewater: Odor Control and Energy/Resource Recovery. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 93-114, 2006.

NTULI, F.; THABO, F. Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1285-1292, 2014.

OBERHOLSTER, P.J.; GENTHE, B.; HOBBS, P.; CHENG, P.H.; KLERK, A.R.; BOTHA, A.-M.. An ecotoxicological screening tool to prioritise acid mine drainage impacted streams for future restoration. **Environmental Pollution**, v. 176, p. 244-253, 2013.

OCHOA-HERRERA, V.; LEÓN, G.; BANIHANI, Q.; FIELD, J.A.; SIERRA-ALVAREZ, R. Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. **Science Of The Total Environment**, v. 12-13, p.380-385, 2011.

OLIVEIRA, G.H.D. **Redução de sulfato de águas de drenagem ácida de minas em reator de manta de lodo (UASB)**. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2010.

O'SULLIVAN, A. D.; MURRAY, D. A.; OTTE, M.L. Removal of Sulfate, Zinc, and Lead from Alkaline Mine Wastewater Using Pilot-scale Surface-Flow Wetlands at Tara Mines, Ireland. **Mine Water and the Environment**, v. 23, p. 58–65, 2004.

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

PIMENTA, D. F. N. **Efeito da fonte externa de carbono na partida de reator uasb no tratamento de drenagem ácida de minas**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

POSTGATE, J.R. **The sulphate-reducing bacteria**. 1st ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

RAO, S.R.; GEHR, R.; RIENDEAU, M.; LU, D.; FINCH, J.A. Acid mine drainage as a coagulant. **Miner Eng**, p.1011–1020, 1992.

RIMSTIDT, J. D.; VAUGHAN, D.J. Acid Mine Drainage. **Mineralogy Matters**, p. 153-154, 2014.

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

RODRIGUEZ, R.P.; ZAIAT, M. Influence of carbon source and inoculum type on anaerobic biomass adhesion on polyurethane foam in reactors fed with acid mine drainage. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5060–5065, 2011.

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, n. 8, p.133-139, 2015.

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 Materials**, v. 269, p. 98-109, 2014.

SHAYEGAN, J.; GHAVIPANJEH, F.; MIRJAFARI, P.. The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria. **Process Biochemistry**, v. 40, p.2305-2310, 2005.

SOUZA, T.H.Y. **Estudo hidrodinâmico do Reator Aeróbio- Anóxico de Leito Fixo (RAALF)**. 71 f. 2012. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2012.

STAHL, D.A.; LOY, A.; WAGNER, M. Molecular strategies for studies of natural populations of sulphate-reducing microorganisms. In: BARTON, L. L.; HAMILTON, W. A. **Sulphate-reducing Bacteria**. São Paulo: Cambridge University Press, 2009, cap. 2, p. 39.

SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (uasb) tratando esgoto sanitário em escala real**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

TABAK, H.; HOLDER, E.; KUPFERLE, M.; HAINES, J.; EPA, U.S. Use of respirometry to determine metal toxicity through measurement of hydrogen consumption by sulfate reducing bacteria in the presence of heavy metals. In: SETAC WORLD CONGRESS, 4, 2004, Oregon. **Anais...** Portland, Oregon, USA, 2004, p. 14-8.

TAKASHIMA, M.; SHIMADA, K.; SPEECE, R. E.. Minimum Requirements for Trace Metals (Iron, Nickel, Cobalt, and Zinc) in Thermophilic and Mesophilic Methane Fermentation from Glucose. **Water Environment Research**, v. 83, n. 4, p.339-346, 2011.

TUTU, H.; MCCARTHY, T.S.; CUKROWSKA, E. The chemical characteristics of acid mine drainage with particular reference to sources, distribution and remediation: The Witwatersrand Basin, South Africa as a case study. **Applied Geochemistry**, v. 123, p.3666– 3684, 2008.

VAN LIER, J.B.; TILCHE, A.; AHRING, B.K.; MACARIE, H.; MOLETTA, R.; DOHANYOS, M.; HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.; VERSTRAETE, W. New perspectives in anaerobic digestion. **Water Sci. Technol.**, v. 43, p. 1–18, 2001.

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

WEI X, VIADERO RC Jr. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering. **Colloid Surf A**, v. 294, p. 280–286, 2007.

WHITE, C.; SAYER, J.A.; GADD, J.M. Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical process for treatment of contamination. **FEMS Microbiology Review**, v. 20, p. 503-516, 1997.