

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**OMAR MENDES DE MELO JÚNIOR**

**REMOÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE  
MINAS EM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL COM BIOMASSA  
IMOBILIZADA**

Poços de Caldas/MG

2016

**OMAR MENDES DE MELO JÚNIOR**

**REMOÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE  
MINAS EM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL COM BIOMASSA  
IMOBILIZADA**

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. Área de Concentração: Águas Residuárias.

Orientadora: Profa. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti.

M528r Melo Júnior, Omar Mendes de.

Remoção de metais provenientes de drenagem ácida de minas em reator anaeróbio horizontal com biomassa imobilizada / Omar Mendes de Melo Júnior. – Poços de Caldas, 2016.

50 f. –

Orientadora: Giselle Patrícia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.  
Bibliografia.

1. Biorremediação. 2. Minas – Drenagem. 3. Águas residuais. 4. Tratamento anaeróbio. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

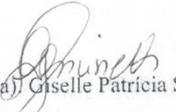
CDD: 622.5

OMAR MENDES DE MELO JÚNIOR

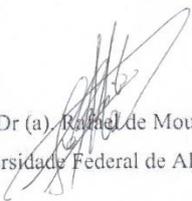
**REMOÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE  
MINAS EM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL COM BIOMASSA  
IMOBILIZADA**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a 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.

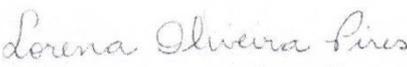
Aprovada em: 29 de julho de 2016.

  
Prof (a) Dr (a) Giselle Patricia Sancinetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL

  
Prof (a) Dr (a) Rafael de Moura Brito

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL

  
Lorena Oliveira Pires

Prof (a) Dr (a). Lorena de Oliveira Pires

Instituição: Universidade Estadual Paulista – UNESP

Dedico primeiramente a Deus, aos meus pais, a minha irmã, aos meus familiares e amigos pelo apoio na realização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas pela oportunidade e estrutura oferecida.

À minha família, pelo amor, incentivo, paciência e dedicação.

Aos meus amigos, pela amizade, apoio e compreensão.

À Prof.<sup>a</sup> Dr. Giselle Patrícia Sancinetti, orientadora, pela dedicação, atenção e conhecimentos transmitidos.

A todos que de alguma forma contribuíram de maneira positiva para a realização deste trabalho e concretização deste grande sonho.

## RESUMO

A atividade minerária, além de influenciar de maneira positiva no desenvolvimento econômico e social do país, apresenta um dos principais passivos ambientais: as águas residuárias ricas em sulfato. Mais conhecidas como Drenagem Ácida de Minas, DAM, essas águas residuárias são oriundas na maioria das vezes, da mineração de carvão e metais pesados, onde os minerais de sulfetos são oxidados de maneira natural a sulfato tendo como principais características o baixo pH e elevadas concentrações de metais. Diversos são os tratamentos para a DAM, sendo eles físico-químicos e biológicos. Os métodos físico-químicos consistem na neutralização e precipitação dos metais pesados, apresentando elevado custo operacional. Já os métodos biológicos são uma excelente alternativa para o tratamento e remediação da DAM, pois através de reatores anaeróbios, promovem a redução do sulfato e a recuperação dos metais. Nesse estudo, foi utilizado um reator anaeróbio horizontal de leito fixo, RAHLF, para a biorremediação da DAM sintética, tendo seu interior preenchido com espuma de poliuretano para imobilização da biomassa e o etanol como fonte de carbono, relação entre a Demanda Química de Oxigênio e Sulfato, DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1 e Tempo de Detenção Hidráulica, TDH, de 24 e 36 horas. Ao longo do experimento variou-se as condições da alimentação, com relação a concentração de DQO e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TDH, bem como adição de metais. As análises de pH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sulfeto, DQO e metais, foram muito satisfatórias em relação ao desempenho do reator para todas as fases de operação. Aumentando-se o TDH de 24 para 36 horas, observou-se que os valores na eficiência de remoção, foram significativos quando comparados com as fases anteriores. Dessa maneira, o estudo mostrou-se eficiente para o tratamento da DAM sintética em um RAHLF, alcançando elevados valores de remoção.

Palavras-chave: Drenagem Ácida de Minas. Biorremediação. Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.

## ABSTRACT

The mining activity, beyond positively influence the economic and social development of the country presents a major environmental liabilities: wastewater rich in sulfate. Better known as Acid Mine Drainage, AMD, these wastewaters are from most of the time, mining of coal and heavy metals where the mineral sulfides are oxidized naturally sulphate and the main features low pH and high concentrations metals. There are several treatments for AMD, being physical, chemical and biological. Physicochemical methods consist of neutralization and precipitation of heavy metals, with high operating costs. Already biological methods are an excellent alternative for the treatment and remediation of AMD, because through anaerobic reactors, promote the reduction of sulfate and the recovery of metals. In this study, a horizontal anaerobic fixed bed reactor was used, HABR, for the bioremediation of synthetic AMD, having its interior filled with polyurethane foam for immobilization of biomass and ethanol as carbon source, relationship between the chemical oxygen demand, and sulfate,  $COD/SO_4^{2-}$  and hydraulic retention time, TDH, 24 and 36 hours. Throughout this experiment was varied conditions with respect to concentration of COD and  $SO_4^{2-}$ , HRT and filler metals. The pH,  $SO_4^{2-}$ , sulfide, COD and metals, were very satisfactory in relation to the reactor performance for all operating phases. Increasing the HRT of 24 to 36 hours, it was observed that the removal efficiency values were significant compared with the previous stages. Thus, the study demonstrated its effectiveness for treating AMD in a synthetic HABR, achieving high removal values.

Keywords: Acid Mine Drainage. Bioremediation. Anaerobic Reactor Horizontal of Fixed Bed.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	9
2.1	OBJETIVO GERAL .....	9
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
3.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS .....	10
3.2	TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS .....	13
<b>3.2.1</b>	<b>Tratamento por processo físico-químico</b> .....	13
<b>3.2.2</b>	<b>Tratamento por processos biológicos</b> .....	14
3.4	SISTEMAS ANAERÓBIOS VISANDO A BIORREMEDIAÇÃO .....	16
<b>3.4.1</b>	<b>Reator Anaeróbio em Batelada</b> .....	16
<b>3.4.2</b>	<b>Reator Anaeróbio de Manta de Lodo</b> .....	17
<b>3.4.3</b>	<b>Princípio de funcionamento do RAHLF</b> .....	18
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
4.1	REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO (RAHLF) .....	20
4.2	ÁGUA RESIDUÁRIA E FONTE DE CARBONO .....	22
4.3	FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR .....	22
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	23
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
5.1	AVALIAÇÃO DO PH .....	26
5.2	AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) .....	27
5.3	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFATO .....	29
5.4	AVALIAÇÃO DE SULFETO E METAIS .....	31
5.5	PERFIS ESPACIAIS .....	33
<b>5.5.1</b>	<b>Perfil 1 do RALHF</b> .....	33
<b>5.5.2</b>	<b>Perfil 2 do RALHF</b> .....	35
<b>5.5.3</b>	<b>Perfil 3 do RALHF</b> .....	37
<b>5.5.4</b>	<b>Perfil 4 do RAHLF</b> .....	39
<b>5.5.5</b>	<b>Perfil 5 do RAHLF</b> .....	41
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	46
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de mineração, além de ser um setor de extrema importância para a economia do país, é a principal responsável pela produção de águas residuárias ricas em sulfato. Na maioria das vezes, essas águas residuárias que apresentam alta concentração de sulfato são provenientes da mineração de carvão e de metais, são conhecidas normalmente por Drenagem Ácida de Minas, DAM.

A Drenagem Ácida de Minas é um dos passivos mais críticos advindos da mineração, devido às suas características de degradação da qualidade das águas superficiais, subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada normalmente pela oxidação natural dos minerais de sulfetos à ácido sulfúrico e solubilização dos metais pesados. Além disso, possui alta capacidade de lixiviar os elementos presentes no minério e nas rochas presentes na área minerada. Esta solução rica em sulfato é caracterizada por baixo pH, alta condutividade, altas concentrações de metais como Al, Fe, Mn, entre outros (RODRIGUEZ et al., 2012).

Para o tratamento e remediação da DAM, existem os processos físico-químicos e biológicos. Os processos físico-químicos envolvem a neutralização e precipitação dos metais pesados, enquanto os processos biológicos utilizam reatores anaeróbios para a redução do sulfato e recuperação dos metais pesados (GONÇALVES, 2006).

Os processos biológicos apresentam significantes vantagens quando comparados aos processos físico-químicos, uma vez que utilizam bactérias redutoras de sulfato, BRS, para reduzir o  $\text{SO}_4^{2-}$ , acceptor final de elétrons, em sulfeto, sendo necessária uma fonte de carbono para garantir o crescimento microbiano, desempenho e eficiência da biorremediação. O sulfeto produzido poderá reagir com os metais presentes na drenagem, sendo possível a formação de sulfetos metálicos e ocorrendo posteriormente a precipitação e recuperação dos metais. Um dos resultados desse processo é a geração de alcalinidade, ou seja, aumento do pH.

Dentre os reatores utilizados nos processos biológicos, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo, RAHLF, apresenta potencial para utilização no tratamento da DAM devido sua eficiência na remoção de sulfato e simplicidade de construção e operação. Por esta razão, o estudo buscou avaliar o desempenho e eficiência do RAHLF para o tratamento da DAM sintética.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi o tratamento de Drenagem Ácida de Minas sintética, utilizando o etanol como fonte de carbono, em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o desempenho do reator para concentrações crescentes de demanda química de oxigênio (DQO) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), bem como a adição de metais como ferro, zinco e cobre ao longo do processo;
- b) Avaliar a influência do Tempo de Detenção Hidráulica, TDH, na eficiência do sistema.
- c) Avaliar a cinética da remoção de sulfato.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS

A drenagem ácida de minas (DAM) pode ser definida como uma solução ácida gerada quando minerais sulfetados, principalmente a pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), presentes em resíduos provenientes da mineração, estéril ou rejeito, são oxidados naturalmente em presença de água (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Existem vários sulfetos que são frequentemente encontrados em rejeitos da mineração. Alguns destes e os produtos resultantes de sua oxidação estão relacionados na Tabela 1. Observa-se que esses minerais têm em comum, a produção de ácido sulfúrico após sua oxidação (BUZZI, 2010).

São necessárias três condições para a geração da drenagem ácida de minas (BUZZI, 2010):

- O resíduo deve conter quantidade de sulfetos superior à dos álcalis presentes no meio;
- O resíduo deve ter boa permeabilidade para que o oxigênio e a água possam infiltrar;
- O resíduo deve estar exposto em ambiente a céu aberto ou úmido para que as águas da chuva possam percolá-lo e transportá-lo ao meio ambiente.

A Figura 1 apresenta um fluxograma dos processos associados à geração da drenagem ácida de minas.

Além de ocorrer em pilhas e depósitos de rejeitos, a drenagem ácida de minas pode ocorrer em galerias de minas subterrâneas, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de minério e cavas de mina a céu aberto.

Os fatores responsáveis pela velocidade de geração da DAM são pH, temperatura, presença de oxigênio e água, atividade bacteriana, área superficial do sulfetos metálicos e atividade química do  $\text{Fe}^{3+}$  (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Tabela 1 - Sulfetos mais frequentes em resíduos de mineração e seus produtos de oxidação.

<b>Mineral</b>	<b>Espécies aquosa após a oxidação completa</b>	<b>Possíveis minerais secundários formados a pH neutro e após completa oxidação</b>
<b>Pirita FeS<sub>2</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
<b>Marcassita FeS<sub>2</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
<b>Pirrotita Fe<sub>1-x</sub>S</b>	Fe <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos; Gipsita
<b>Calcopirita CuFeS<sub>2</sub></b>	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos, Hidróxido de cobre e Carbonatos; gipsita
<b>Calcocita Cu<sub>2</sub>S</b>	Cu <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxido de cobre e Carbonatos; gipsita
<b>Bornita Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub></b>	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos, Hidróxido de cobre e Carbonatos; gipsita
<b>Arsenopirita FeAsS</b>	Fe <sup>3+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxidos de ferro e sulfatos, Arsenatos de Ferro e Cálcio; gipsita
<b>Molibdenita MoS<sub>2</sub></b>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxido de Fe, sulfatos, Molibdatos, óxidos de molibdênio; gipsita
<b>Esfarelita ZnS</b>	Zn <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxido de zinco e carbonatos; gipsita
<b>Galena PbS</b>	Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxido de chumbo, Carbonatos, sulfatos; gipsita
<b>Cobalita CoAsS</b>	Co <sup>2+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Hidróxido de cobalto, Carbonatos, arsenatos de ferro e Cálcio; gipsita

Fonte: BUZZI, 2010, p.50.

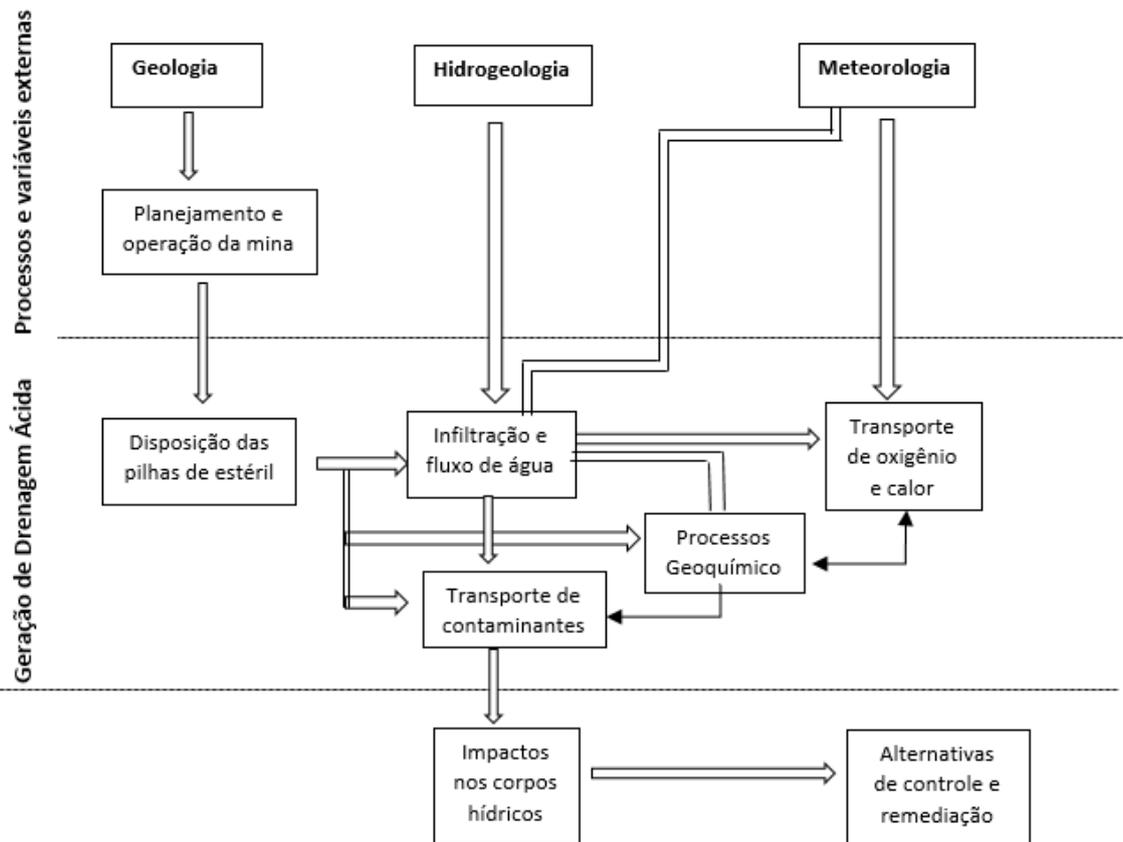
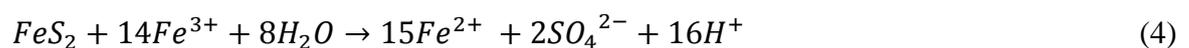
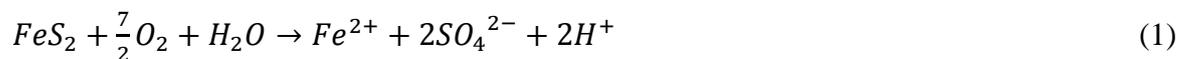


Figura 1 - Processos associados a geração da DAM.  
 Fonte: Adaptado de GONÇALVES, 2006.

A oxidação dos minerais sulfetados, principalmente a pirita, em presença de água resulta na geração de sulfato, o qual promove a lixiviação do ferro na forma de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e outros metais (BUZZI, 2010). A seguir são descritas as possíveis reações do processo de formação da DAM:



Na reação 1 ocorre a formação de  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $H^+$ . Na reação 2 o  $Fe^{2+}$  é oxidado a  $Fe^{3+}$  que se hidrolisa para formar hidróxido de ferro e  $H^+$  expresso pela equação 3. Na reação 4 o  $Fe^{3+}$  se reduz em  $Fe^{2+}$  pela pirita, gerando  $SO_4^{2-}$  e  $H^+$ .

A presença de águas ácidas no ambiente inviabiliza o seu uso doméstico e industrial. Apresenta características de baixo pH, baixo potencial osmótico e concentrações significantes de metais pesados e tóxicos, além de causar a morte da comunidade micro e macrobiana presente no solo e no curso d'água, contaminação da água superficial e subterrânea, morte de espécies da fauna e flora (RODRIGUEZ et al., 2012).

## 3.2 TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS

### 3.2.1 Tratamento por processo físico-químico

Os métodos mais comuns para o tratamento da DAM envolvendo os processos físico-químicos são a neutralização da acidez e consequente precipitação e imobilização das espécies dissolvidas. Geralmente são utilizados agentes neutralizantes como o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), cal virgem ( $\text{CaO}$ ) ou cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e a soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ).

O início do tratamento químico consiste na neutralização da acidez da drenagem, adicionando uma quantidade suficiente de álcalis para elevar o pH e fornecer íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) para reagir com os íons metálicos dissolvidos na água. Assim são formados os hidróxidos metálicos insolúveis que precipitam e são retirados do sistema através do processo de decantação. A faixa ideal de pH para precipitar a maioria dos metais é entre 6 e 9, com exceção do hidróxido férrico que precipita em pH ácido e hidróxido de alumínio em pH próximo a 5,5. As reações de precipitação metálica podem ser vistas nas equações a seguir:



As principais desvantagens deste método consistem na formação da lama com alto teor de metais, alto custo dos reagentes químicos e baixa eficiência na remoção de sulfato (POSSA; SANTOS, 2003).

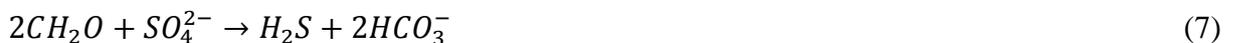
### 3.2.2 Tratamento por processos biológicos

Os processos biológicos para o tratamento da drenagem ácida de minas têm como principais objetivos a redução do sulfato, diminuição da acidez ou geração de alcalinidade, remoção e recuperação dos metais presentes nas águas residuárias.

Os tratamentos biológicos podem ser divididos em tratamentos ativos e passivos. De maneira sucinta, o tratamento ativo requer o uso de energia mecânica para promover a mistura da biomassa com a DAM, como por exemplo, estações de tratamento com tanques agitados. Já o tratamento passivo é realizado por meio da passagem dos efluentes através de áreas estacionárias, onde são colocados agentes neutralizantes, biomassa, para desenvolver o tratamento bioquímico (RODRIGUEZ et al., 2012).

Diversos são os métodos utilizados para cada objetivo específico do tratamento, por exemplo, para a remoção dos metais presentes dispõe-se dos processos de biosorção, acúmulo intracelular, complexação, oxidação-redução, metilação combinada com volatilização e precipitação extracelular (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007). Para a redução da acidez das águas residuárias existem os métodos de fotossíntese, desnitrificação, amonificação, metanogênese e a redução dos íons de ferro e sulfato. No entanto, para a redução de sulfato, os processos de tratamento mais observados são os reatores anaeróbios com a utilização de biomassa, nutrientes e matéria orgânica para a biorremediação.

Para reduzir o sulfato presente na drenagem ácida de minas o processo baseia-se na produção biológica de sulfeto e geração de alcalinidade conforme a equação 7 (RODRIGUEZ et al., 2012):



onde,  $CH_2O$  representa a molécula de matéria orgânica responsável pela doação de elétrons.

Ocorre a geração do sulfeto de hidrogênio o que induz a precipitação dos metais presentes no meio, como evidencia a equação 8.



onde, M pode ser Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Hg, Pb, Cd e Ag.

### 3.3 PRECIPITAÇÃO DE METAIS

Conforme a equação 8, nota-se a formação de sulfeto metálico e geração de alcalinidade. A precipitação de metais por sulfetos apresenta algumas vantagens, como a remoção seletiva dos metais, menor solubilidade do precipitado, maior velocidade de reação, melhor propriedade de decantação e possível reutilização do metal (LEWIS, 2010).

Alguns fatores podem limitar o processo de precipitação como: a presença de metais pesados, que contribui para a redução da precipitação, pois em sua maioria, dependendo das quantidades, são tóxicos e inibitórios às BRS e podem desativar as enzimas devido a reação com grupos funcionais (UTGIKAR et al., 2002).

As formas de enxofre também influenciam na precipitação dos metais. Existem três diferentes espécies que variam de acordo com o pH; sulfetos não dissociados ( $\text{H}_2\text{S}$ ), sulfetos dissociados ( $\text{HS}^-$ ) e sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ). A Figura 2, apresenta as formas de enxofre em função do pH.

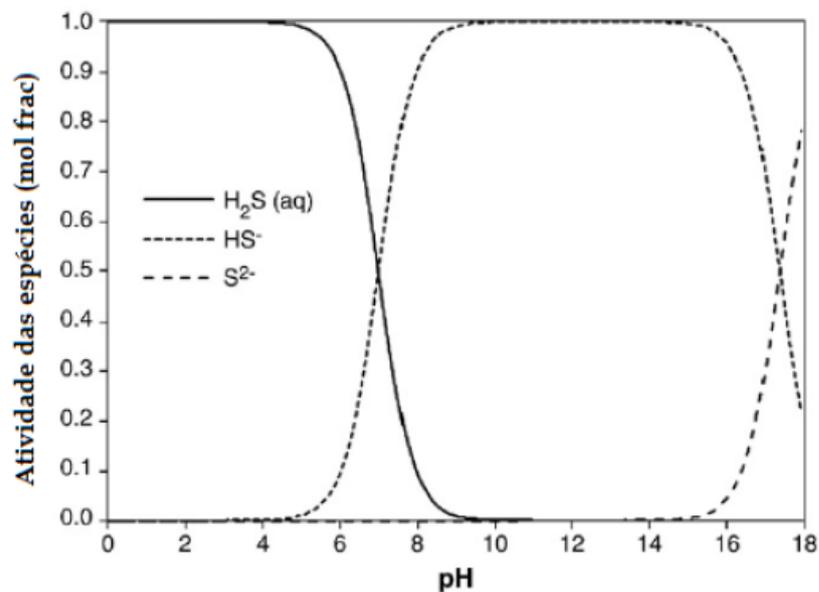


Figura 2 - Espécies de enxofre em função da alcalinidade.  
Fonte: VEEKEN et al., 2003, p.30.

Observa-se que em pH ácido prevalece a forma do sulfeto não dissociado ( $\text{H}_2\text{S}$ ), já para pH básico nota-se o predomínio da forma dissociada ( $\text{HS}^-$ ).

### 3.4 SISTEMAS ANAERÓBIOS VISANDO A BIORREMEDIAÇÃO

No início, os reatores anaeróbios eram utilizados para tratar os resíduos semi-sólidos como lixo doméstico, efluentes da agroindústria e estabilização de lodos gerados em tratamentos primários e secundários. Contudo, posterior à década de setenta novas aplicações foram estudadas e utilizadas no tratamento de águas residuárias de mineração (GONÇALVES, 2006).

#### 3.4.1 Reator Anaeróbio em Batelada

O reator anaeróbio em batelada sequencial, *anaerobic sequencing batch reactor* (ASBR), foi desenvolvido na década de 1960 pelo pesquisador Richard R. Dague que junto com colaboradores analisaram o sistema anaeróbio de lodos ativados observando a importância do tempo de retenção celular (TRC) em processos anaeróbios metanogênicos (LAPA, 2003).

Para sua operação o reator apresenta basicamente quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e descarga. A alimentação é a primeira fase, onde o reator é abastecido com um volume pré-determinado de água residuária. A segunda fase é a reação, onde ocorre a mistura do efluente com a massa microbiana presente no interior do reator. A fase seguinte é a sedimentação, os sólidos são sedimentados devido à baixa produção de gás referente a fase anterior. A última fase é a descarga, onde o afluente, água residuária tratada, é descartado restando somente a biomassa no fundo do reator (LAPA, 2003).

O reator ASBR apresenta como vantagens processo de operação simples e estável, permite o controle adequado do processo, alta eficiência de remoção e conversão da matéria orgânica e como desvantagens apresenta dificuldade de operação em grande escala, alto custo de operação devido ao tempo gasto pelas fases do tratamento, ocorrência de zonas mortas, alto tempo de sedimentação, longo período de partida e arraste de sólidos (LAPA, 2003; ZAIAT; RODRIGUES; FORESTI, 2000).

Castro Neto (2015) realizou o tratamento da drenagem ácida de minas sintética utilizando um ASBR tendo como fonte de carbono e doador de elétron, o etanol. Com a relação DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$  igual a 1, o reator foi operado por mais de 200 dias, mantendo-se o pH do afluente

próximo de 4 e com ciclos de operação de 48 horas. O sistema alcançou eficiência de remoção de 43 a 65 % para  $\text{SO}_4^{2-}$ , 66 a 90% para DQO, acima de 99 % para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , o pH do efluente variou de 6,5 a 7,4 e a produção de sulfeto entre 3,7 a 56,6  $\text{mg.L}^{-1}$ .

### 3.4.2 Reator Anaeróbio de Manta de Lodo

Desenvolvido na década de 1970 na Holanda, o reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente, UASB (*upflow anaerobic sludge blanket reactor*), era utilizado inicialmente para o tratamento de águas residuárias industriais concentradas. Posteriormente o sistema foi aplicado para tratamento de águas residuárias domésticas em países tropicais (RODRIGUES, 2008).

Basicamente, no UASB, o efluente é inserido na parte inferior do reator e devido ao fluxo ascendente entra em contato com a massa microbiana ocorrendo a conversão da água residuária. Ocorre a formação de gás durante a reação entre o efluente e a biomassa e o mesmo é desprendido do sistema através de um separador trifásico.

Sampaio (2015) avaliou o tratamento da drenagem ácida de minas sintética utilizando soro do leite como fonte de carbono e doador de elétron em um reator UASB. Operado por 300 dias com uma relação DQO/  $\text{SO}_4^{2-}$  de 1 e um tempo de detenção hidráulica de 24 horas, foi alcançado uma remoção média de  $(76 \pm 6)$  % de DQO e  $(63 \pm 8)$  % de sulfato. Para os metais inseridos no sistema,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  o reator obteve 99 % de remoção.

Cunha (2015) estudou o tratamento biológico da drenagem ácida de minas sintética em um reator anaeróbio de manta de lodo, utilizando o etanol como fonte de carbono e com uma relação DQO/  $\text{SO}_4^{2-}$  de 1 ao longo de toda a operação. As maiores taxas de remoção de sulfato ocorreram quando o TDH diminuiu de 16 horas para 12 horas, indo de  $(77 \pm 8)$  % para  $(80 \pm 9)$  %. A remoção de metais mostrou-se eficiente para todas as etapas avaliadas, estando acima de 96% e taxa de remoção média de DQO ao longo do experimento foi de  $(85 \pm 8)$  %.

### 3.4.3 Princípio de funcionamento do RAHLF

No reator anaeróbio horizontal de leito fixo, a entrada do efluente ocorre em uma extremidade percorrendo toda sua base, e em seu interior, microrganismos aderidos em espumas de poliuretano são mantidos fixo para a percolação do efluente. A água residuária, com auxílio de uma bomba, percorre a base do reator onde a massa microbiana assimila os componentes solúveis presentes na drenagem ácida de minas e promove o tratamento biológico (ZAIAT, 2003). A medida que o efluente percola no reator, o sulfato é convertido em sulfeto, ocorre a degradação da demanda química de oxigênio (DQO), geração de alcalinidade e precipitação dos metais.

Os RAHLF's laboratoriais são, em sua maioria, reatores de vidro borossilicato ou acrílico com aproximadamente 100 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro interno. Para a obtenção de um escoamento mais próximo ao pistonado, reator tubular ideal, é necessário uma alta relação comprimento por diâmetro, que nesses reatores é aproximadamente 20 (ZAIAT, 2003).

De acordo com Rodriguez (2010), o RAHLF apresenta elevada eficiência no tratamento da drenagem ácida de minas quando comparado aos demais reatores. Durante seu trabalho, foi analisada a remoção de sulfato de águas residuárias de mineração em dois diferentes reatores anaeróbios, RAHLF e UASB. O reator anaeróbio horizontal de leito fixo apresentou uma eficiência de remoção de sulfato maior que 70 % e de DQO superior a 75%. Esses níveis foram alcançados quando se utilizou uma relação estequiométrica de  $DQO/SO_4^{2-}$  de 0,67, tendo o etanol como fonte de carbono.

As variações das concentrações de sulfato e DQO influenciam diretamente na dinâmica e eficiência dos reatores anaeróbios segundo Galavoti (2003). Em seu projeto, foram estudados os efeitos das relações  $DQO/SO_4^{2-}$  e as variações do aumento progressivo de sulfato em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Para uma relação de  $DQO/SO_4^{2-}$  de 87 houve indícios de sintrofismo entre arqueas metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato. Quando a relação caiu para 2,4, houve predomínio das bactérias redutoras de sulfato, indicando remoção de sulfato. Por fim, a relação foi reduzida para 1,22, e o sistema mostrou predomínio das arqueas metanogênicas, não apresentando eficiência para a redução de sulfato.

Vilela (2012) investigou a remoção de matéria orgânica de águas residuárias ricas em sulfato pelas vias metanogênicas e sulfetogênicas combinadas em um RAHLF com biomassa imobilizada tendo etanol como doador de elétron. A relação  $DQO/SO_4^{2-}$  diminuiu

gradativamente, devido a estabilidade da concentração de matéria orgânica e aumento da quantidade de sulfato. O reator apresentou maiores taxas de remoção de DQO e sulfato quando a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  estava entre 3 e 1,8. Para as relações de 7,5 e 12,5, o estudo comprovou o predomínio do processo de metanogênese, ao passo que para a relação igual ou menor que 1, a sulfetogênese mostrou-se ser uma via eficiente para a remoção de DQO e conversão de sulfato a sulfeto.

A utilização de suporte para a imobilização da biomassa nos reatores anaeróbios favorece o aumento das concentrações celulares, bem como a seleção de organismos próprios para o tratamento das águas residuárias. Especificamente no reator anaeróbio horizontal de leito fixo, o suporte mais utilizado para esse processo é a espuma de poliuretano. Fornecida pelas indústrias de colchões, a espuma de poliuretano apresenta uma densidade aparente entre 18 e 23  $kg.m^{-3}$ , porosidade entre 92 e 97 %, e não apresenta corante em sua composição (ZAIAT, 2003).

A aderência da biomassa, microrganismos, no reator depende das características físico-químicas do mesmo. Estudos afirmam que as superfícies rugosas e porosas possuem melhor eficiência do que as lisas bem como tamanho e números de poros essenciais na formação do biofilme. Um fator que deve ser analisado é a característica do efluente, pois o próprio pode interagir com o suporte comprometendo a adesão (MIQUELETO, 2003).

Tendo em vista as pesquisas e resultados citados anteriormente, fica claro a necessidade de um tratamento para a DAM, que vise uma alta remoção de sulfato e DQO, precipitação e recuperação dos metais bem como a neutralização da água residuária. Sendo assim, o trabalho propôs avaliar o desempenho do reator anaeróbio horizontal de leito fixo para o tratamento da drenagem ácida de minas sintética, utilizando o etanol como fonte de carbono.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biotecnologia Anaeróbia da Unifal-MG, *campus* de Poços de Caldas. Neste estudo operou-se um RAHLF, em escala laboratorial para o tratamento da drenagem ácida de minas sintética. Este projeto iniciou-se após 243 dias de operação do reator, sendo as etapas de partida, imobilização da biomassa, desenvolvidas em momento anterior ao mesmo.

### 4.1 REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO (RAHLF)

O reator foi confeccionado em acrílico, com comprimento de 100 cm e diâmetro de 6 cm. Os amostradores, utilizados para retirada das amostras para realização dos perfis espaciais, foram espaçados de 20 em 20 cm e os 3 coletores de gás distanciados entre si em 24 e 34 cm. O volume total foi de 2,83 litros. A Figura 3 ilustra o esquema do reator.

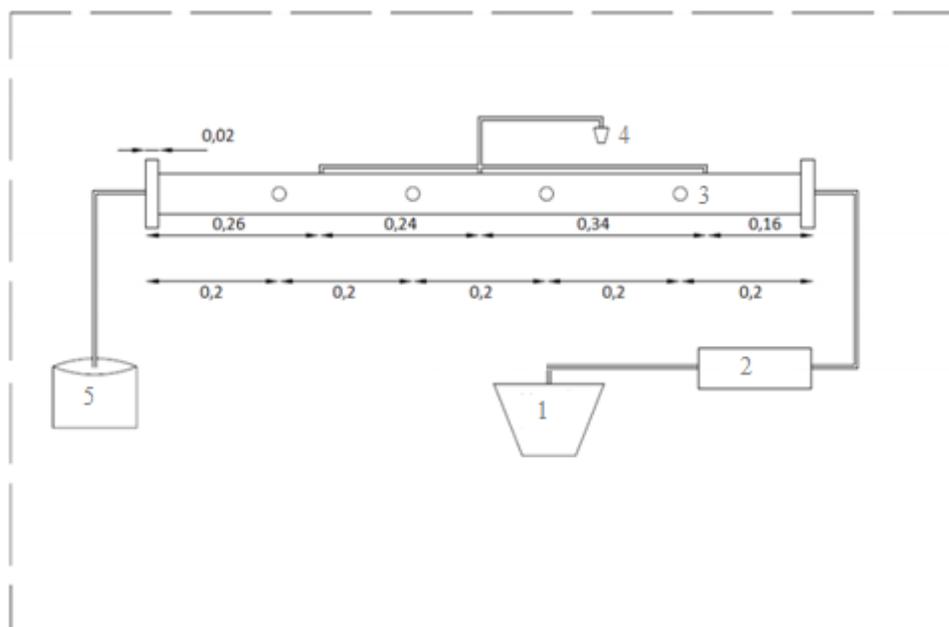


Figura 3 – Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo utilizado no trabalho, *campus* Poços de Caldas, onde: 1, entrada do afluente, 2, bomba peristáltica, 3, amostradores, 4, saída de gás, 5, saída do efluente.

Fonte: Do autor.

A Figura 4 é uma imagem frontal do reator, mantido em câmara termostática da marca Ethiktechnology® em temperatura ambiente, ou seja,  $20 \pm 5$  °C.



Figura 4 - Vista frontal do RAHLF.  
Fonte: Do autor.

A imobilização dos microrganismos foi feita em espuma de poliuretano juntamente com o inóculo de acordo com metodologia descrita por ZAIAT (2003).

O inóculo utilizado foi lodo proveniente do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) utilizado para tratamento dos resíduos do abatedouro de aves Dacar, na cidade de Tietê (SP).

Como suporte para imobilização dos microrganismos, utilizou-se espuma de poliuretano em formas de cubos com cerca de 5 mm de aresta. O reator teve 80% do volume preenchido com espuma, inóculo e meio. O restante ficou destinado para a produção do gás.

A alimentação foi feita por uma bomba peristáltica Gilson<sup>R</sup>. Para o TDH de 24 horas a vazão foi de  $1,5 \text{ L.dia}^{-1}$ .

## 4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA E FONTE DE CARBONO

O efluente possuía a composição semelhante à drenagem ácida de minas real, sendo composta por:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (RODRIGUEZ et al., 2012). A composição da DAM sintética está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição da alimentação para as fases de operação do reator.

Fases	I	II	III	IV e V
<b><math>\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	198	198	198	198
<b><math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	49	100	100	100
<b><math>\text{ZnCl}_2</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	15	15	15	20
<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	600	1340	2053	2053
<b><math>\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	34,1	34,1	34,1	34,1
<b><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	57,7	57,7	57,7	57,7
<b><math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>				5
<b><math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math> (mL.L<sup>-1</sup>)</b>	0,303	0,607	0,911	0,911

Fonte: Do autor.

O pH na alimentação foi mantido em 4,0 com adição de HCl (4 M), e foi adicionado etanol como fonte de carbono e doador de elétrons.

## 4.3 FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR

O experimento consistiu no aumento gradativo da concentração de DQO,  $\text{SO}_4^{2-}$  e adição de metais:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

Contudo, este aumento foi realizado em fases distintas, conforme se observava condições satisfatórias de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  e DQO. As condições de cada fase estão apresentadas na Tabela 3.

Após o período de estabilização de cada fase, período onde os resultados das análises se mostraram estáveis, ou seja, sem variação significativa nos seus valores, foram realizadas análises do perfil espacial do reator, para análise cinética. Para cada ponto de amostragem foram realizadas as análises de DQO, sulfato, sulfeto, pH e metais.

Tabela 3 - Fases de operação do reator.

FASES	I	II	III	IV	V
DQO e $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	500	1000	1500	1500	1500
$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		100	100	100	100
$\text{Zn}^{2+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )				20	20
$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )				5	5
TDH (Horas)	24	24	24	24	36
Tempo de duração (dias)	226	98	97	46	52

Fonte: Do autor.

#### 4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizadas análises 3 vezes por semana de demanda química de oxigênio (DQO), sulfeto, sulfato, pH e ferro. Essas análises foram realizadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012). As análises de metais, zinco e cobre, foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica, modelo ContrAA 300, marca Analytikjena, disponível no Instituto de Ciência e Tecnologia da Unifal-MG.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA

Ao final de cada fase operacional, realizava-se o perfil espacial do RAHLF, objetivando monitorar o desempenho e eficiência ao longo do seu comprimento. Eram retiradas amostras na ordem contrária ao fluxo da drenagem, ou seja, começando da extremidade da saída do efluente e eram realizadas todas as análises físico-químicas em cada ponto de amostragem. O primeiro ponto era respectivo ao TDH de 24 horas, o segundo 18,72 horas, o terceiro 14,03 horas, o quarto 9,36 horas e quinto 4,67 horas.

O perfil era realizado após 24 horas que o meio de alimentação era preparado. Os dados relacionados à remoção de DQO e sulfato, foram ajustados segundo modelo cinético de primeira ordem, proposto por Cubas et al. (2007), para determinar a constante cinética de degradação da drenagem ácida de minas. A equação para esse modelo é expressa por:

$$S = S_R + (S_0 - S_R)e^{-k.t} \quad (9)$$

Onde:

$S_R$ - Concentração de substrato residual ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$S_0$ - Concentração de substrato inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

t- Tempo (h);

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

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo foi dividido em cinco diferentes fases, onde foi avaliada a eficiência do reator para diferentes concentrações de DQO, sulfato, metais e aumento do TDH de 24 para 36 horas.

A primeira fase de operação teve um maior tempo de duração, devido problemas operacionais como vazamentos, ajuste de nível e instabilidade do reator.

A Tabela 4 apresenta os resultados médios obtidos durante o tempo de operação do reator.

Tabela 4 - Dados das análises de pH, sulfato, DQO, metais ao longo do tempo operacional do reator.

Fase	I	II	III	IV	V
<b>pH afluente</b>	4,05 ± 0,06	4,08 ± 0,06	4,05 ± 0,03	4,09 ± 0,04	4,05 ± 0,06
<b>pH efluente</b>	7,28 ± 0,38	7,12 ± 0,21	7,14 ± 0,31	7,2 ± 0,5	7,12 ± 0,05
<b>Remoção de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (%)</b>	70,56 ± 8,39	80,87 ± 4,64	65,20 ± 10,30	77,88 ± 9,73	80,36 ± 0,82
<b>Remoção de DQO (%)</b>	79,30 ± 12,67	82,40 ± 11,73	78,52 ± 10,25	86,43 ± 6,79	89,68 ± 4,62
<b>Entrada de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	508,15 ± 29,17	1016,64 ± 83,46	1505,27 ± 50,13	1518,77 ± 50,83	1498,23 ± 38,95
<b>Saída de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	150,66 ± 41,18	199,09 ± 50,11	509,72 ± 158,67	323,60 ± 157,74	288,06 ± 15,82
<b>Entrada de DQO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	495,7 ± 25,1	967,39 ± 30,94	1436,5 ± 113,7	1449 ± 70	1491,5 ± 25
<b>Saída de DQO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	101,4 ± 63,6	170,3 ± 114,7	240,3 ± 142,1	180,3 ± 110,8	157,8 ± 68,7
<b>DQO/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,96 ± 0,07	0,93 ± 0,08	0,98 ± 0,06	0,96 ± 0,05	1,03 ± 0,01
<b>Saída de Sulfeto (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	97,33 ± 51,38	459,85 ± 174,9	511,28 ± 201,75	911,20 ± 268,8	789,23 ± 240,81
<b>Remoção de Fe<sup>2+</sup> (%)</b>		98,79 ± 0,30	98,59 ± 0,48	98,58 ± 0,42	98,54 ± 0,21
<b>Remoção de Zn<sup>2+</sup> (%)</b>					86,95 ± 1,95
<b>Remoção de Cu<sup>2+</sup> (%)</b>					99,59 ± 0,01
<b>TDH (hora)</b>	24	24	24	24	36
<b>Tempo de Operação (dia)</b>	226	98	97	46	52

Fonte: Do autor.

## 5.1 AVALIAÇÃO DO PH

O pH inicial do afluente sintético foi  $4,0 \pm 0,1$ . Esse valor foi definido devido ser próximo às condições da DAM real. A Figura 5 apresenta o gráfico com os valores de pH afluente e efluente durante as fases de operação do reator.

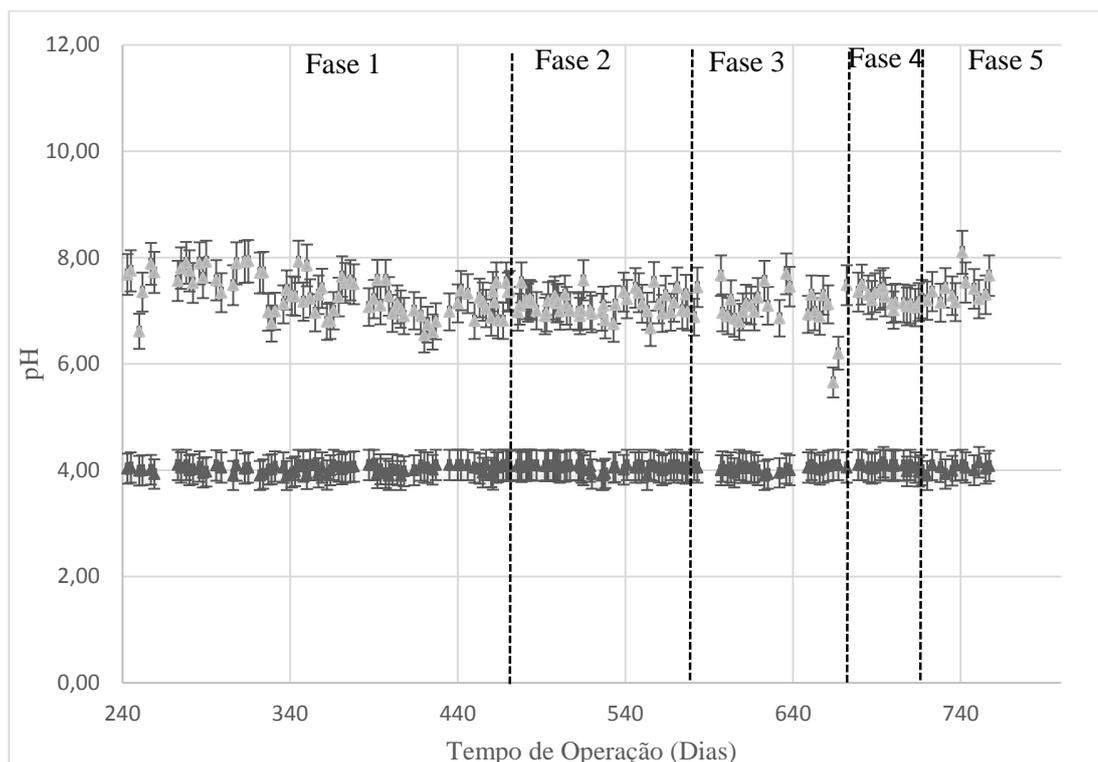


Figura 5 - Valores de pH do afluente e efluente em função do tempo de operação em dias.

▲ - Valor do pH do afluente.

▲ - Valor de pH do efluente.

\* Considerou-se um erro experimental de 5%.

Fonte: Do autor.

Pelos dados apresentados, verifica-se aumento do pH do efluente com valores médios acima de 7,10 em todas as fases. Observa-se que não houve diferença significativa do pH efluente entre as fases, indicando que o aumento da concentração de sulfato afluente e adição de metais não causaram impacto na geração de alcalinidade do meio.

Pode-se dizer que houve geração de alcalinidade e como consequência redução da acidez em detrimento a conversão de sulfato a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato. De acordo com Kaksonen e Puhakka (2007), o consumo da acidez favorece a precipitação de sulfetos metálicos.

Castro Neto (2015) analisando a biorremediação da drenagem ácida de minas sintética em um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais obteve valores de pH do efluente entre 6,5 a 7,4. De acordo com o mesmo, os valores foram produto da ação das BRS, tendo como consequência geração de alcalinidade e consumo de acidez.

Vieira et al. (2016) utilizaram um reator biológico em batelada para o tratamento da drenagem ácida de minas sintética tendo etanol como doador de elétrons e variação do pH inicial. Os valores de pH efluente entre 6 e 7, mostraram que independentemente dos valores iniciais de pH, ocorreu geração de alcalinidade e redução da acidez.

Kousi et al. (2011), operaram um reator de leito fixo de fluxo ascendente para a redução do sulfato, alcançando uma variação de 3,5 para o pH inicial a 7,5 para o pH final. Essa variação se deveu à adaptação da biomassa às mudanças de fonte de carbono, lactato para etanol, e redução nas concentrações de metais de 200 para 100 mg.L<sup>-1</sup>.

## 5.2 AVALIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A análise de DQO é fundamental para determinar a quantidade de matéria orgânica disponível no meio aquoso, essencial para os tratamentos de águas residuárias e processos de conversão de sulfato.

Na primeira fase obteve-se uma porcentagem média de remoção de 79,30±12,67%. Na segunda fase de operação, em que as concentrações de entrada eram o dobro da fase anterior, a porcentagem de remoção média foi de 82,40 ± 11,73%.

Na terceira, quarta e quinta fases as concentrações de DQO e sulfato foram de 1500 mg.L<sup>-1</sup>, sendo a taxa média de remoção obtida de 78,52 ± 10,25 %, 86,43 ± 6,79 % e 89,68 ± 4,62 %, respectivamente.

De acordo com as taxas de remoção de DQO, observou-se que aumentando a concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup> para 1500 mg.L<sup>-1</sup>, a porcentagem de remoção de DQO diminuiu. Após a inserção de metais (fase IV) e aumento do TDH (fase V), verificou-se aumento nas taxas de remoção médias de DQO.

A Figura 6 ilustra os resultados das análises de DQO para as fases mencionadas.

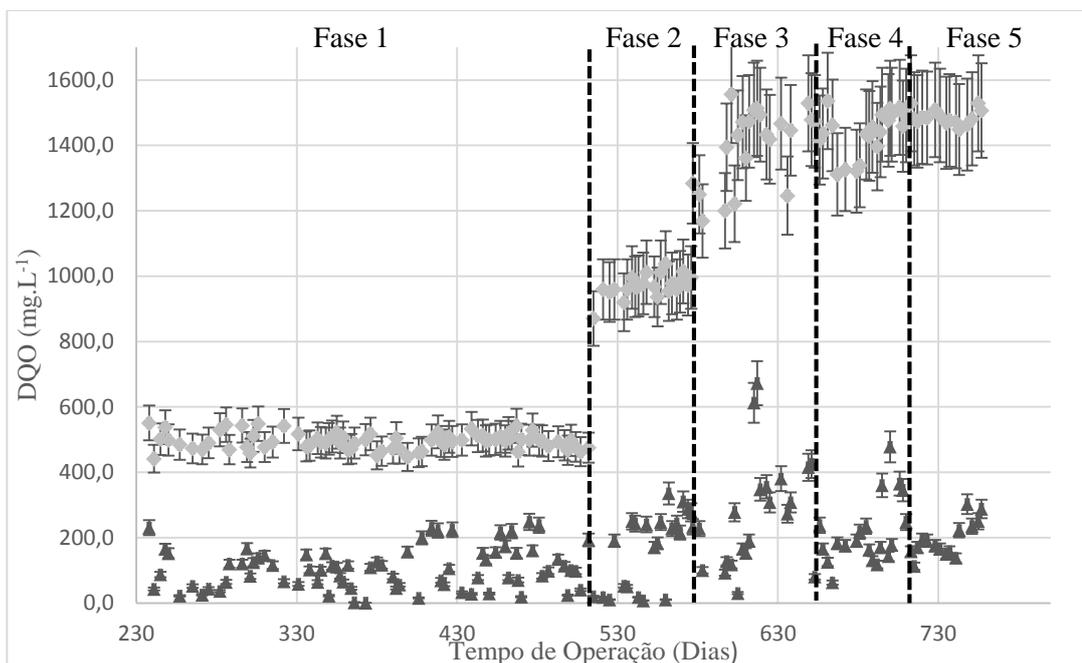


Figura 6 - Concentração em  $\text{mg.L}^{-1}$  de DQO do afluente e efluente pelo tempo de operação em dias.

▲ - Valor de DQO do efluente.

■ - Valor de DQO do afluente.

\* Considerou-se um erro experimental de 9,6%.

Fonte: Do autor.

Rodriguez et al. (2012) avaliaram o tratamento da drenagem ácida de minas real em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo e em um reator anaeróbio de manta de lodo. O RAHLF se mostrou mais eficiente para a biorremediação apresentando valores de remoção de DQO superiores a 75% quando foi utilizada uma razão de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 0,67 para uma concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO e  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Vieira et al. (2016) acreditam que os altos valores de remoção de DQO alcançados em seu projeto, entre 91-100%, foram devido às características do inóculo utilizado, proveniente de um reator tratando água residuária de abatedouro de aves operado por longo tempo de duração, o que resulta em uma alta diversidade microbiana. O inóculo utilizado neste trabalho foi o mesmo utilizado por VIEIRA et al. (2016).

Damianovic e Foresti (2009) analisaram a eficiência da fonte de carbono, acetato e etanol, para o tratamento de água residuária sintética rica em sulfato, em dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo. O reator que apresentou melhor faixa de remoção de DQO, foi o alimentado com etanol. Com concentração de  $1630 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO e uma relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 3, a remoção de DQO foi próxima de 100%. O trabalho de Damianovic e Foresti

(2009), diferentemente deste trabalho, não teve a inserção de metais, sendo assim, as altas taxas de remoção de sulfato, associam-se apenas a fonte de carbono e a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

### 5.3 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFATO

Os resultados das análises de sulfato mostraram eficácia no tratamento da drenagem ácida de minas, como pode ser visto na Figura 7.

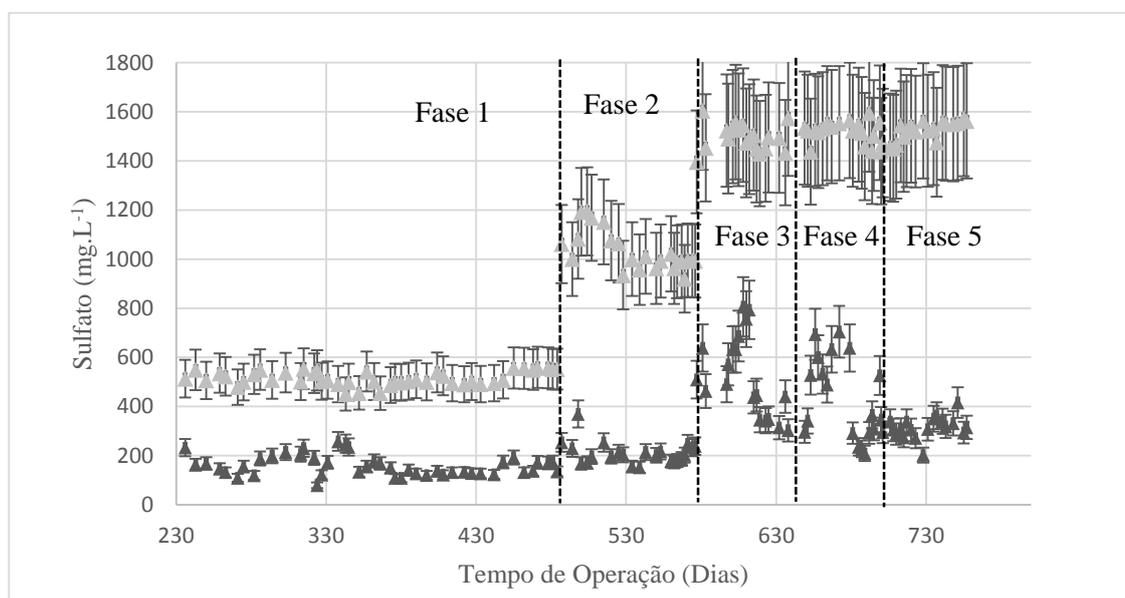


Figura 7 - Valores das concentrações de sulfato do afluente e efluente para as fases de operação.

▲ - Valor de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do efluente.

▲ - Valor de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do afluente.

\* Considerou-se um erro experimental de 15%.

Fonte: Do autor.

Durante a primeira fase do experimento, a porcentagem média de remoção obtida foi de  $70,56 \pm 8,39$  %. Já na segunda etapa do projeto, houve considerável aumento na porcentagem de remoção de sulfato, alcançando média de remoção de  $80,87 \pm 4,64$ %.

Na terceira fase, observou-se uma significativa queda, sendo a taxa média de remoção de sulfato de  $65,20 \pm 10,30$ %. Para a etapa seguinte, foi verificado um aumento na média da porcentagem de remoção de sulfato para  $77,88 \pm 9,73$ %. Na última fase, aumentando no TDH de 24 para 36 horas, notou-se um pequeno aumento na taxa de remoção média de  $80,36 \pm 0,82$ %.

De maneira análoga as análises de DQO, quando se aumentou as concentrações de sulfato de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ , notou-se uma queda na porcentagem de remoção.

Posteriormente a adição de metais e aumento do TDH, foi observado aumento nas porcentagens de remoção de sulfato.

Sampaio (2015) acredita que a eficiência do seu tratamento para a remoção de sulfato se deu através da utilização de soro de leite como fonte de carbono e doador de elétrons. Porém, posteriormente ao aumento das condições do meio de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  tanto de DQO quanto de sulfato, houve uma diminuição da eficiência do sistema, de  $74 \pm 5 \%$  para  $68 \pm 4 \%$  para a DQO e  $74 \pm 9 \%$  para  $63 \pm 7 \%$  para o sulfato. A autora também observou melhora de desempenho após a adição de metais. Apesar das diferenças entre as fontes de carbono, etanol e soro de leite, o inóculo utilizado em ambos os trabalhos é o mesmo, isto pode significar que concentrações acima de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  podem afetar a comunidade microbiana estabelecida.

Rodriguez et al. (2012) concluíram que a diminuição da carga de sulfato aplicada no sistema, de  $1343,5 \pm 86,4 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultou na melhoria de remoção do sulfato presente na drenagem ácida de minas. Acredita-se que a redução da carga de sulfato favoreceu o estabelecimento de bactérias redutoras de sulfato capazes de oxidar completamente a matéria orgânica.

Silva et al. (2002) avaliaram o desempenho do reator anaeróbio de leito fixo, em escala piloto, para o tratamento de água residuária industrial rica em sulfato. A melhor eficiência de remoção de sulfato, 97%, foi alcançada utilizando etanol como fonte de carbono e uma relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 7.

Jiménez-Rodríguez et al. (2010) estudaram os efeitos do tempo de retenção hidráulica e relação de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  no tratamento da drenagem ácida de minas, utilizando reator anaeróbio de leito fixo e proteína de queijo como fonte de carbono. A máxima remoção de sulfato, 68%, foi alcançada em um TDH de 8 dias, uma razão  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 0,5.

Lens et al. (2006) analisaram os efeitos de pH, 6, 5 e 4, e diferentes relações de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  na redução termofílica de sulfato, utilizando-se reatores UASB e sacarose como fonte de carbono. Constatou-se que em pH 6 e uma relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 9, houve uma completa redução de sulfato. Em pH 5 e 4, e com uma razão de  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  de 3,5, a eficiência de remoção de sulfato decresceu gradualmente, 80% e 65%, respectivamente. Este estudo evidencia faixas ideais de pH para a eficiência na remoção de sulfato, que neste caso foram de 6 a 4.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DE SULFETO E METAIS

As análises de sulfeto foram realizadas somente no efluente, pois devido a drenagem ácida de minas sintética apresentar baixo pH, em torno de 4, todo o sulfeto no afluente estaria na forma de  $H_2S$ , sendo nulo os valores dessas análises no afluente. Dessa maneira, a Figura 8 exhibe as concentrações de sulfeto nas diferentes fases operadas.

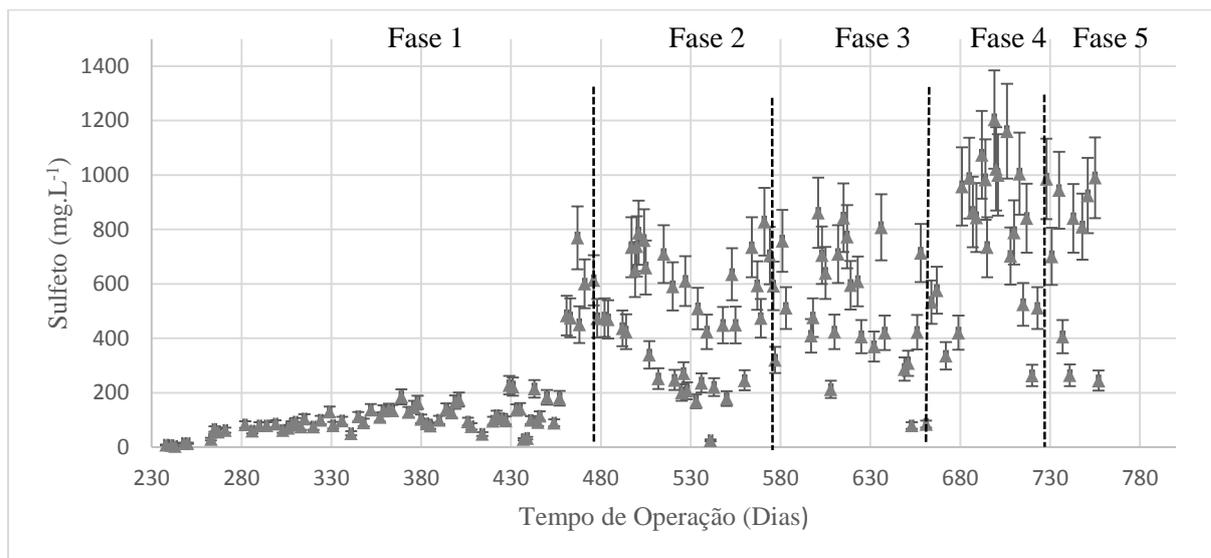


Figura 8 - Valores das concentrações de sulfeto no efluente nas fases operadas.

▲ - Valor da concentração de sulfeto no efluente.

\* Considerou-se um erro experimental de 15%.

Fonte: Do autor.

Em todas as fases nota-se uma significativa variação da concentração de sulfeto produzido. Tal variação é mais observada nas fases 2 e 3, sem nenhuma tendência. Sendo assim, não observou-se relação direta da produção de sulfeto com a redução de sulfato, pois em ambas as fases, a redução de sulfato mostrou-se estável. Os maiores valores da concentração de sulfeto na quarta e quinta fases comprovam que com o aumento da concentração de sulfato no afluente houve maior conversão de sulfato a sulfeto. As reduções das concentrações de sulfeto ao longo da operação evidenciam o consumo de sulfeto para a precipitação dos metais presentes.

As análises de ferro iniciaram-se na segunda fase do experimento, onde se acrescentou  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro na forma de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Para todas as fases a taxa média de remoção de ferro foi acima de 98%, conforme apresentado na Tabela 2.

A remoção de cobre e zinco atingiu valores médios de  $99,59 \pm 0,01\%$  para cobre e  $86,95 \pm 1,95\%$  para zinco. Acredita-se que os altos valores de remoção dos metais foram devido a disponibilidade de sulfeto no meio, proveniente da conversão de sulfato a sulfeto, o que indica a precipitação dos metais em presença de sulfeto e pelas baixas concentrações adicionadas.

Quando se observa os valores da concentração de sulfeto na segunda e terceira fase, notam-se algumas quedas ao longo desta etapa, o que comprova que parte do sulfeto foi usada para a precipitação dos metais.

Após as análises de cada fase, observa-se que com o aumento das concentrações de DQO e sulfato houve aumento das eficiências de remoção, bem como após a inserção de metal no sistema. Após o aumento do tempo de detenção hidráulica, notou-se um pequeno aumento nas porcentagens de remoção tanto de DQO quanto de sulfato. De maneira geral, para todas as fases a remoção de ferro, cobre e zinco, sempre esteve acima de 98 %.

De acordo com Xingyu et al. (2013), foi analisado o tratamento da DAM sintética em um biorreator sulfetogênico, observando uma remoção de ferro de 98%. O alto valor de remoção ocorreu devido ao fenômeno de adsorção e remoção biológica por precipitação com sulfeto. Também Jong e Parry (2003) avaliou a remoção de ferro, sulfato e outros metais em reator UASB, e sugeriu que a boa eficiência de remoção do ferro foi associada à formação de FeS.

Zhang et al. (2016) avaliaram o tratamento da drenagem ácida de minas sintética, contendo elevadas concentrações de metais, Fe, Cu, Zn e Cd, utilizando-se UASB. Atingiu-se altas eficiências de remoção de metais, 99%, quando o biorreator foi alimentado com um afluente ácido, pH 2,7. Sugeriu-se a hipótese de que o reator preenchido com biomassa imobilizada, tinha tolerância a drenagem ácida de minas contendo altas concentrações de metais pesados.

Observou-se neste trabalho que após a adição do ferro, o sistema estabilizou-se em menor tempo quando comparado com a primeira fase, o que sugere a ideia de que o metal, mesmo em pequenas concentrações, favoreceu o deslocamento da reação na formação do precipitado, equação 7, implicando em melhores conversões de sulfato a sulfeto, equações 5 e 6.

## 5.5 PERFIS ESPACIAIS

Ao final de cada fase operacional, foi realizado um perfil espacial para o monitoramento do comportamento das variáveis ao longo do comprimento do reator. Tal perfil era realizado quando verificava estabilização do sistema, ou seja, concentrações do efluente conservavam uma faixa de remoção média para aquela condição.

### 5.5.1 Perfil 1 do RALHF

Foi realizado ao final da primeira condição, fase 1, o primeiro monitoramento ao longo do comprimento do reator. Nesta fase, as condições operacionais eram 500 mg.L<sup>-1</sup> de DQO e sulfato e o TDH de 24 horas. Na Tabela 4 encontram-se os valores obtidos nas análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto.

As Figuras 9 e 10 apresentam os comportamentos do pH, DQO, sulfato e sulfeto ao longo do RAHLF.

Tabela 5 - Resultados das análises de pH, DQO, sulfato e sulfeto no primeiro perfil.

Ponto	TDH (h)	pH	DQO		Sulfato		Sulfeto (mg.L <sup>-1</sup> )
			Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	
<b>1</b>	<b>0</b>	4,09	480,19		500,77		0,00
<b>2</b>	<b>4,67</b>	6,5	356,45	25,77	252,12	49,65	34,00
<b>3</b>	<b>9,36</b>	6,93	263,64	45,10	188,33	62,39	225,25
<b>4</b>	<b>14,03</b>	7,02	237,86	50,47	119,93	76,05	329,38
<b>5</b>	<b>18,72</b>	7,11	201,77	57,98	106,38	78,76	437,75
<b>6</b>	<b>24</b>	7,34	157,94	67,11	102,74	79,48	688,50

Fonte: Do autor.

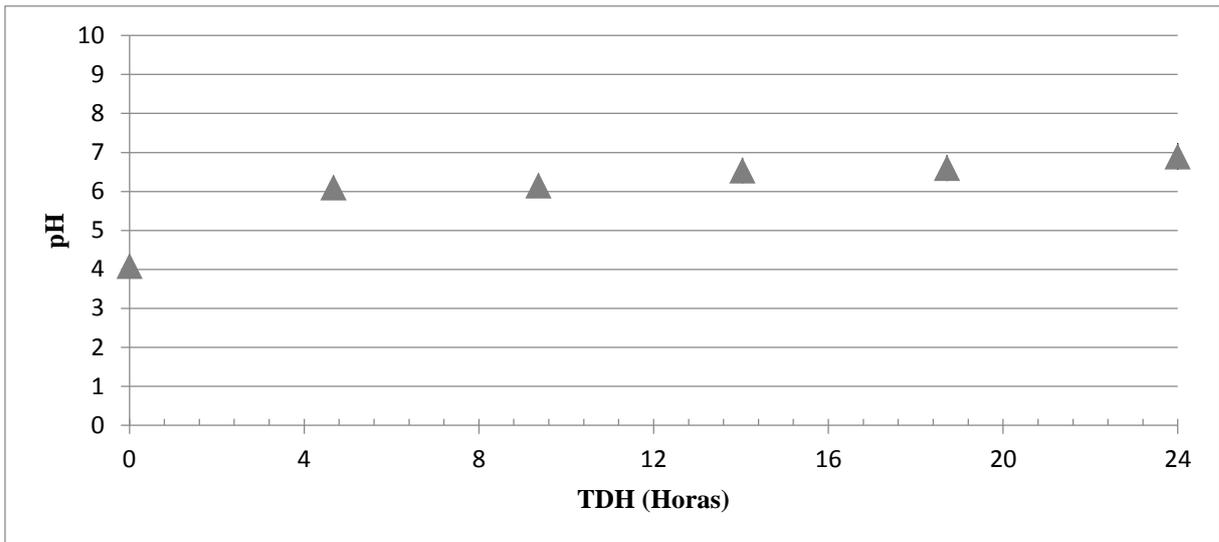


Figura 9 - Valores de pH ao longo do reator no perfil 1.

▲ - Valor de pH.

\* Erro experimental 5%.

Fonte: Do autor.

A Figura 10 mostra desempenho do reator com relação a redução de DQO e sulfato e a produção de sulfeto.

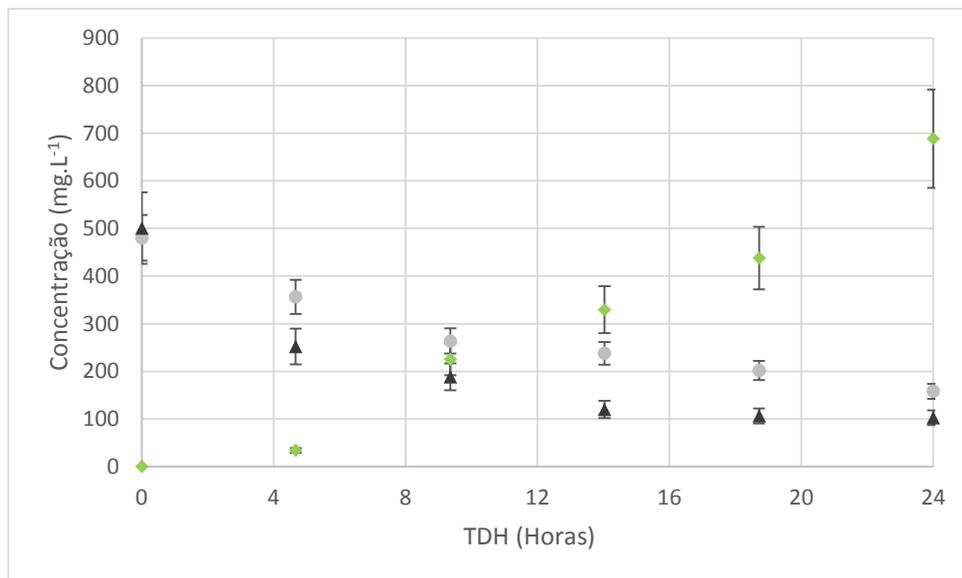


Figura 10 - Comportamento da DQO, sulfato e sulfeto ao longo do reator.

● - Valor de DQO.

▲ - Valor de sulfato.

◆ - Valor de sulfeto.

\* Erro experimental 15 % para sulfato e sulfeto e 9,6% para DQO.

Fonte: Do autor.

Durante a análise deste perfil, foi observado que entre o primeiro e o segundo pontos houve maior aumento de pH. Tal observação evidencia que neste intervalo é onde ocorre maior produção de alcalinidade e consumo de acidez, devido à redução do sulfato.

Iniciando com concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , foi possível alcançar uma redução de  $67,11 \pm 15,53 \%$  para DQO e  $79,48 \pm 12,97 \%$  para o sulfato. Em ambos, é possível notar que a maior redução aconteceu entre o primeiro e segundo pontos, o que pode ser explicado pela reação de primeira ordem. A partir deste ponto, a redução de sulfato e DQO ocorre mais lentamente ao longo do reator.

Com relação ao sulfeto, observa-se que houve uma considerável produção ao longo do reator, devido a conversão do sulfato pelas BRS. A maior produção de sulfeto ocorreu entre os TDH's 4,67-9,36 e 18,72-24.

O perfil realizado demonstrou boas condições para mudança da condição de operação, onde foi possível aumentar a concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO e  $\text{SO}_4^{2-}$  para  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 5.5.2 Perfil 2 do RALHF

O perfil 2 foi realizado 98 dias após o início da fase. Nesta condição foi inserido ferro na solução. Os resultados encontram-se expressos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro do perfil 2.

Ponto	Tempo de Detenção Hidráulica (Horas)	pH	DQO		Sulfato		Sulfeto	Ferro	
			Saída Filtrada ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção	Saída ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção	Saída ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Saída ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	% Remoção
1	<b>0</b>	4,10	996,22		992,86		0	121,48	
2	<b>4,67</b>	5,31	490,54	50,76	506,83	48,95	230,78	19,47	83,97
3	<b>9,36</b>	5,37	574,38	42,34	515,07	48,12	241,40	19,27	84,14
4	<b>14,03</b>	6,56	482,67	51,55	491,60	50,49	399,93	3,06	97,48
5	<b>18,72</b>	6,84	338,57	66,01	233,05	76,53	731,85	2,43	98,00
6	<b>24</b>	7,31	325,47	67,33	142,48	85,65	845,33	2,17	98,21

Fonte: Do autor.

De acordo com os dados apresentados, observa-se que as maiores conversões para DQO e sulfato ocorreram entre os pontos 1-2 e 3-4. No caso do ferro, aproximadamente 84% foi

removido já entre os pontos 1-2, havendo uma remoção estável ao longo do comprimento do reator.

As Figuras 11 e 12, exibem os valores das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro em forma de gráfico, mostrando seu comportamento por toda a extensão do reator.

Diante as análises de monitoramento do pH, realizada no perfil 2, verifica-se que entre os TDH's 0-4,67 e 9,36-14,03, houveram maiores aumentos de pH, comprovando a produção de alcalinidade e redução de acidez devido a conversão do sulfato desde o início do reator.

De modo geral, o perfil mostrou-se condizente com o esperado, pois atingiu boas porcentagens de remoção e as conversões ocorreram de modo crescente ao longo do reator. Para o sulfato e DQO, os TDH's onde ocorreram maiores conversões foram entre 0-4,67 e 14,03-18,72. Entre os primeiros TDH's aproximadamente 50% de DQO e sulfato foram removidos, e entre o 14,03 e 18,72, 26% de sulfato e 17% de DQO foram reduzidos.

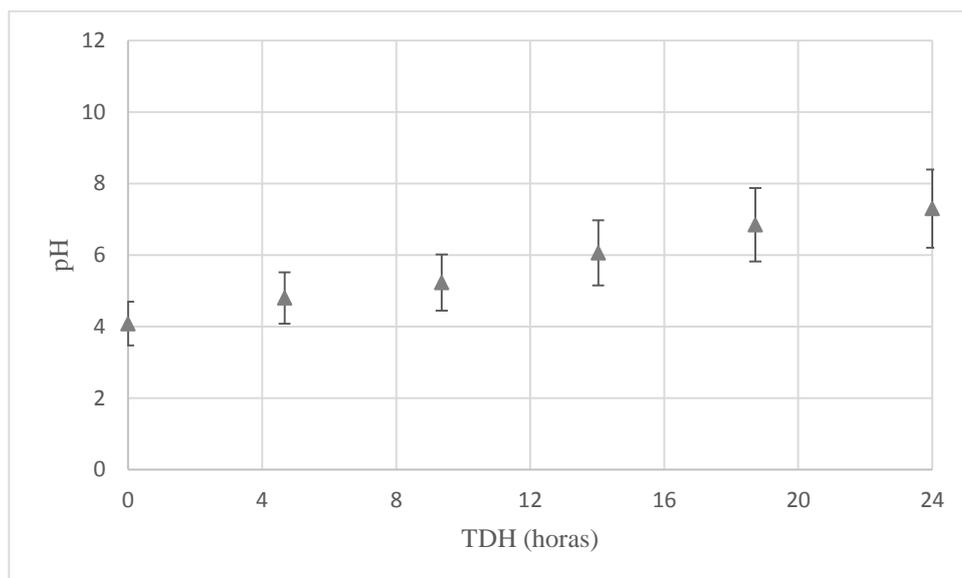


Figura 11 - Monitoramento do pH ao longo do reator, perfil 2.

▲ - Valor de pH.

\* Erro experimental 5%.

Fonte: Do autor.

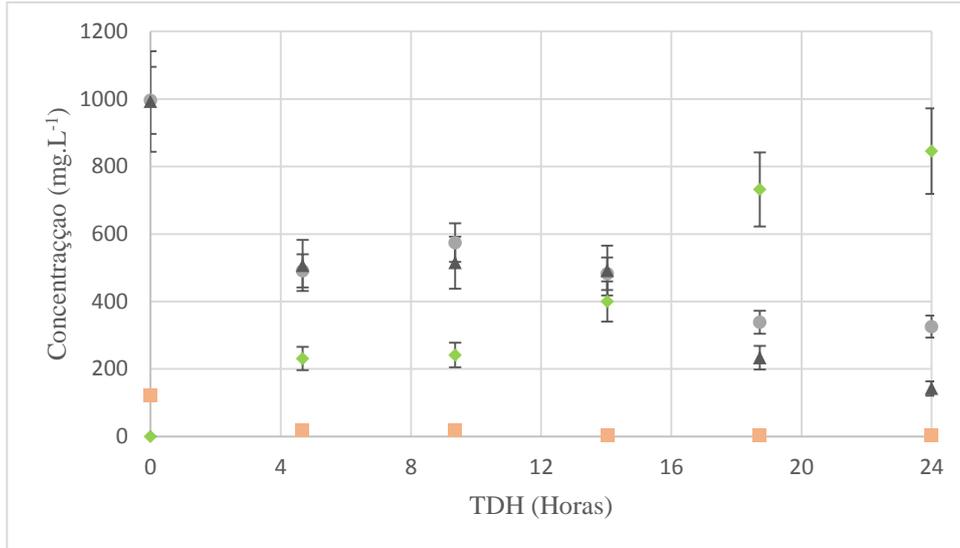


Figura 12 - Variação da concentração de DQO, sulfato, sulfeto e ferro ao longo do reator no perfil 2.

- - Valor de DQO.
- ▲ - Valor de sulfato.
- ◆ - Valor de sulfeto.
- - Valor de ferro.

\* Erro experimental 15 % para sulfato e sulfeto, 9,6% para DQO e 13,3% para ferro.

Fonte: Do autor.

Com relação ao sulfeto, nota-se que as maiores produções ocorreram nestes mesmos locais, TDH's 0-4,67 e 14,03 e 18,72, comprovando os valores de remoção do sulfato, que foram convertidos a sulfeto. Pelo fato de apresentar boa produção de sulfeto no início do perfil, foi possível obter altos valores de remoção do ferro. Com a produção de 231 mg.L<sup>-1</sup> de sulfeto nas primeiras 4 horas, foi possível alcançar uma porcentagem de remoção de ferro em torno de 84 %. Em seguida, a taxa de remoção do ferro manteve-se crescente ao longo do monitoramento de forma regular.

### 5.5.3 Perfil 3 do RALHF

Após 97 dias de operação da fase III, realizou-se o perfil 3. As condições para esta fase eram 1500 mg.L<sup>-1</sup> de DQO e sulfato e 100 mg.L<sup>-1</sup> de ferro. A Tabela 7 relaciona os valores das análises realizadas para este perfil.

Similar aos perfis espaciais anteriores, também se observou elevadas taxas de remoção no início do reator. Destaca-se a porcentagem de remoção de ferro e DQO de 83,70% e 68,42%, respectivamente.

As Figuras 13 e 14 a seguir, apresentam os resultados das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro, evidenciando o desempenho do reator.

Tabela 7 - Resultados das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro do perfil 3.

Ponto	Tempo de Detenção Hidráulica (Horas)	pH	DQO		Sulfato		Sulfeto	Ferro	
			Saída Filtrada (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	<b>0</b>	4,1	1461,5		1553,3		0	108,64	
2	<b>4,67</b>	5,99	461,5	68,42	742,78	52,18	11,48	17,71	83,70
3	<b>9,36</b>	6,07	399	72,70	756,19	51,32	51,43	12,63	88,37
4	<b>14,03</b>	6,59	241,5	83,48	717,96	53,78	83,30	9,88	90,91
5	<b>18,72</b>	6,78	149	89,80	296,77	80,89	335,33	6,34	94,16
6	<b>24</b>	7,11	65	95,55	149,22	90,39	424,15	0,83	99,23

Fonte: Do autor.

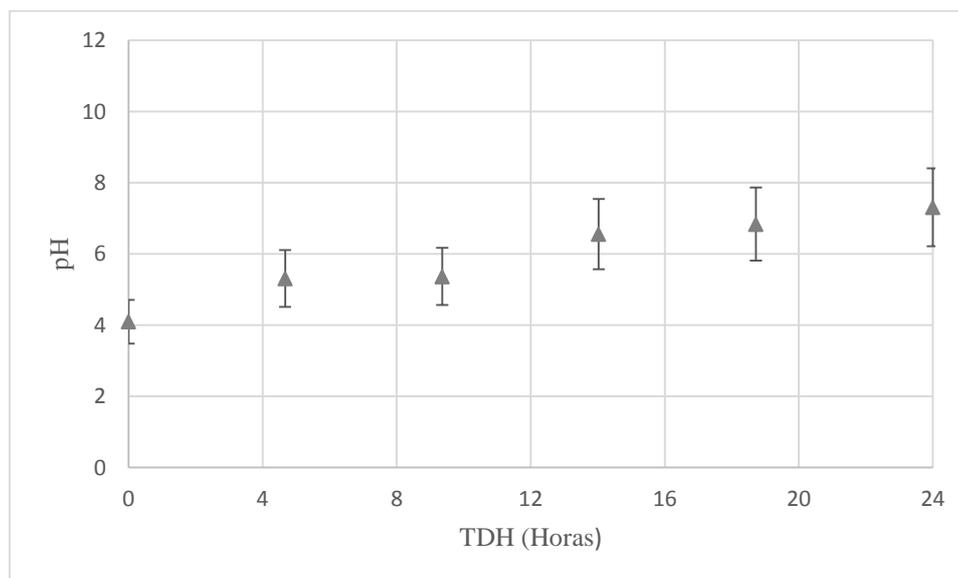


Figura 13 - Monitoramento do pH ao longo do reator, perfil 3.

▲ - Valor de pH.

\* Erro experimental 5%.

Fonte: Do autor.

Percebe-se que existiu uma considerável geração de alcalinidade nas primeiras horas, e posterior ao TDH 4,67, houve produção crescente de alcalinidade de forma estável, evidenciada pelos valores de pH.

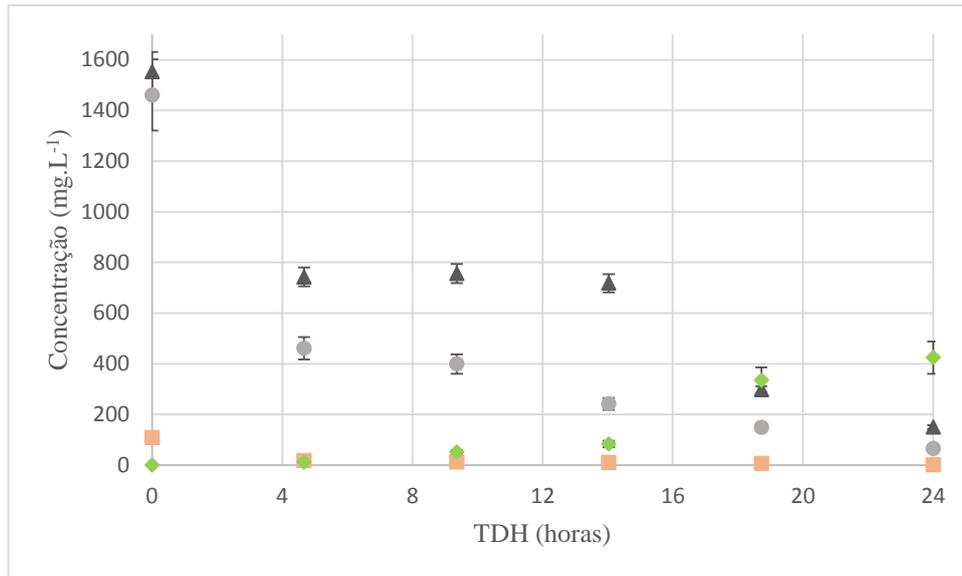


Figura 14 - Variação da concentração de DQO, sulfato, sulfeto e ferro ao longo do reator no perfil 3.

- - Valor de DQO.
- ▲ - Valor de sulfato.
- ◆ - Valor de sulfeto.
- - Valor de ferro.

\* Erro experimental 15 % para sulfato e sulfeto, 9,6% para DQO e 13,3% para ferro.

Fonte: Do autor.

Diante da Figura 14, verifica-se que houve mais de 50% de remoção de sulfato, aproximadamente 68% de remoção de DQO e cerca de 83% de remoção de ferro nas primeiras 4 horas. Nota-se, que o sulfato decorrente ao TDH 4,67 estabilizou-se entre 715 a 760 mg.L<sup>-1</sup> até o quarto ponto, tendo uma expressiva queda no TDH 18,72 seguindo de um leve declínio até o final. As análises de DQO mostraram-se significativas do TDH 0 ao 4,67, e em seguida manteve uma redução constante até o último TDH.

As análises referentes ao ferro mostraram considerável remoção no início, permanecendo-se com um decaimento estável até o TDH de 24 horas, onde alcançou por volta de 99% de remoção do metal. Houve um pequeno crescimento na produção de sulfeto até o TDH 14,03 horas, e conseguinte uma significativa produção nos próximos TDH's.

#### 5.5.4 Perfil 4 do RAHLF

O perfil espacial 4 foi realizado após 46 dias de operação da quarta fase do projeto. Os resultados das análises estão expressos na Tabela 7. Nesta etapa as condições de operação foram 1500 mg.L<sup>-1</sup> de DQO e sulfato, 100 mg.L<sup>-1</sup> de ferro, 20 mg.L<sup>-1</sup> de zinco e 5 mg.L<sup>-1</sup> de cobre.

Conforme os dados exibidos na Tabela 8, verificou-se altas taxas de remoção de DQO e ferro ao final do perfil. De maneira geral, houve crescimento constante nas porcentagens de remoção, bem como na geração de alcalinidade pelo sistema.

As análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro deste perfil, estão apresentadas nas Figuras 15 e 16.

Tabela 8 - Resultado das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro realizadas no perfil 4.

Ponto	Tempo de Detenção Hidráulica (Horas)	pH	DQO		Sulfato		Sulfeto	Ferro	
			Saída Filtrada (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	0	4,05	1481,5		1498,23		0	110,47	
2	4,67	4,56	836,5	43,54	689,8	53,96	31,88	2,73	97,53
3	9,36	4,85	721,5	51,30	628,09	58,08	46,33	2,07	98,13
4	14,03	5,19	649	56,19	491,28	67,21	67,15	1,41	98,73
5	18,72	6,92	381,5	74,25	409,45	72,67	265,63	1,17	98,94
6	24	7,19	65	95,61	358,48	76,07	561,43	0,87	99,21

Fonte: Do autor.

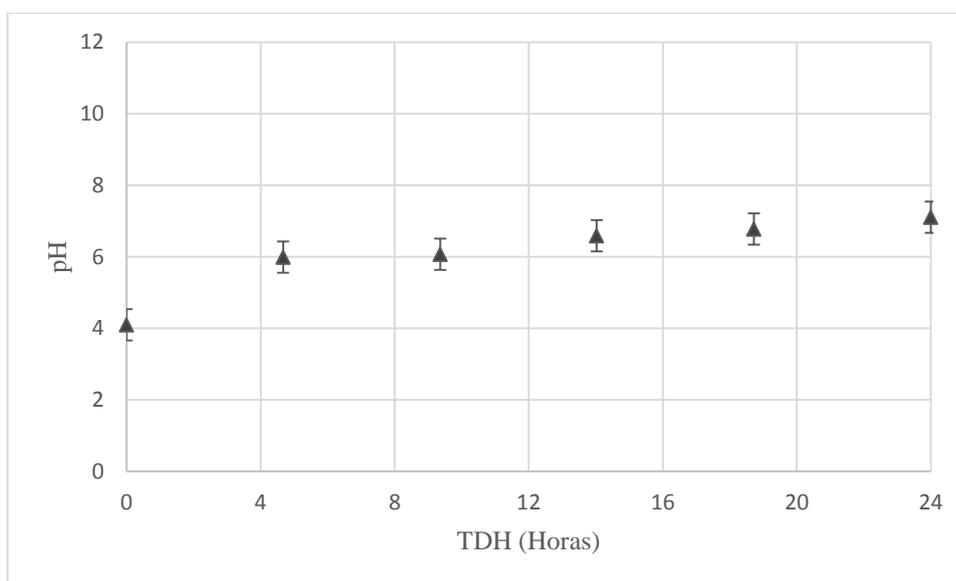


Figura 15 - Monitoramento do pH ao longo do reator, perfil 4.

▲ - Valor de pH.

\* Erro experimental 5%.

Fonte: Do autor.

Observou-se aumento do pH ao longo de todo o comprimento do reator, o que pode ser confirmado com a redução da concentração de sulfato, conforme mostra Figura 16.

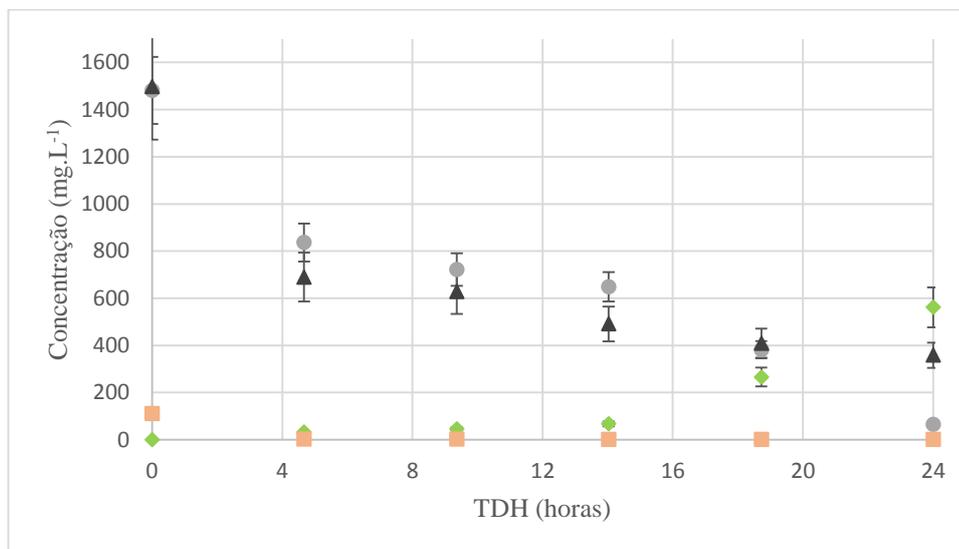


Figura 16 - Variação da concentração de DQO, sulfato, sulfeto e ferro ao longo do reator no perfil 4.

- - Valor de DQO.
- ▲ - Valor de sulfato.
- ◆ - Valor de sulfeto.
- - Valor de ferro.

\* Erro experimental 15 % para sulfato e sulfeto, 9,6% para DQO e 13,3% para ferro.

Fonte: Do autor.

Correlacionando os resultados das análises de DQO e sulfato, percebe-se comportamento similar ao longo do perfil espacial. Ocorreu queda acentuada na concentração de DQO e sulfato, entre o TDH 0 e 4,67, seguida de uma redução constante até o TDH 18,72 horas, retornando uma queda significativa apenas para a DQO até o final do perfil. O sulfeto teve a produção constante, intensificando posterior ao TDH 14,03 e mantendo-se esse comportamento até o TDH de 24 horas. A análise de ferro teve taxas de remoções expressivas no início, aumentando gradualmente até o final do reator.

### 5.5.5 Perfil 5 do RAHLF

Realizou-se o perfil espacial 5 após 47 dias de operação da quinta fase do projeto. Na Tabela 9, encontram-se os resultados das análises. As condições de operação para esta fase foram as mesmas da fase anterior, porém aumentou-se o TDH de 24 horas para 36 horas. O objetivo dessa fase foi avaliar a influência do TDH, na eficiência de remoção de DQO, sulfato, ferro e geração de sulfeto.

Tabela 9 - Resultado das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro realizadas no perfil 5.

Ponto	Tempo de Detenção Hidráulica (Horas)	pH	DQO		Sulfato		Sulfeto	Ferro	
			Saída Filtrada (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção	(mg.L <sup>-1</sup> )	Saída (mg.L <sup>-1</sup> )	% Remoção
1	<b>0</b>	4,08	1533,91		1562,78		0	108,64	
2	<b>7,00</b>	4,58	233,35	84,79	848,08	45,73	37,40	3,22	97,03
3	<b>14,04</b>	5,08	108,15	92,95	775,65	50,37	153,00	3,13	97,12
4	<b>21,04</b>	5,78	69,82	95,45	766,26	50,97	214,63	3,07	97,17
5	<b>28,08</b>	6,32	18,72	98,78	687,12	56,03	240,98	2,05	98,11
6	<b>36,00</b>	7,66	5,94	99,61	520,12	66,72	244,80	1,7	98,43

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados das análises do perfil 5, observou-se elevada eficiência na remoção de DQO e ferro. As análises de sulfato mostraram queda nos valores de remoção quando comparado aos demais perfis.

Correlacionou-se os valores das análises de pH, DQO, sulfato, sulfeto e ferro em forma de gráfico e estes estão expressos nas Figuras 17 e 18.

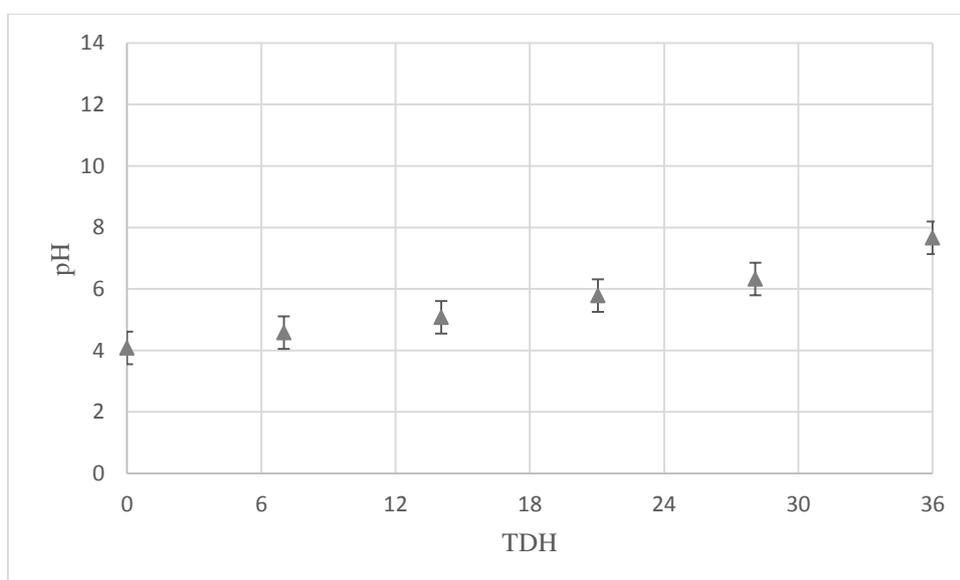


Figura 17 - Monitoramento do pH ao longo do reator, perfil 5.

▲ - Valor de pH.

\* Erro experimental 5%.

Fonte: Do autor.

Através do monitoramento do reator no perfil 5 para as análises de pH, observou-se que houve geração de alcalinidade de forma constante. Comparando com os outros perfis, o perfil 5 teve os maiores valores de pH.

Conforme os dados apresentados observou-se queda acentuada nos valores de DQO e ferro nas primeiras 7 horas, aproximadamente 85% de DQO e 97% de ferro foram removidos nesse período. Também nesse mesmo período, o sulfato teve uma remoção em torno de 45%. A produção de sulfeto e remoção do ferro foram constantes ao longo do perfil.

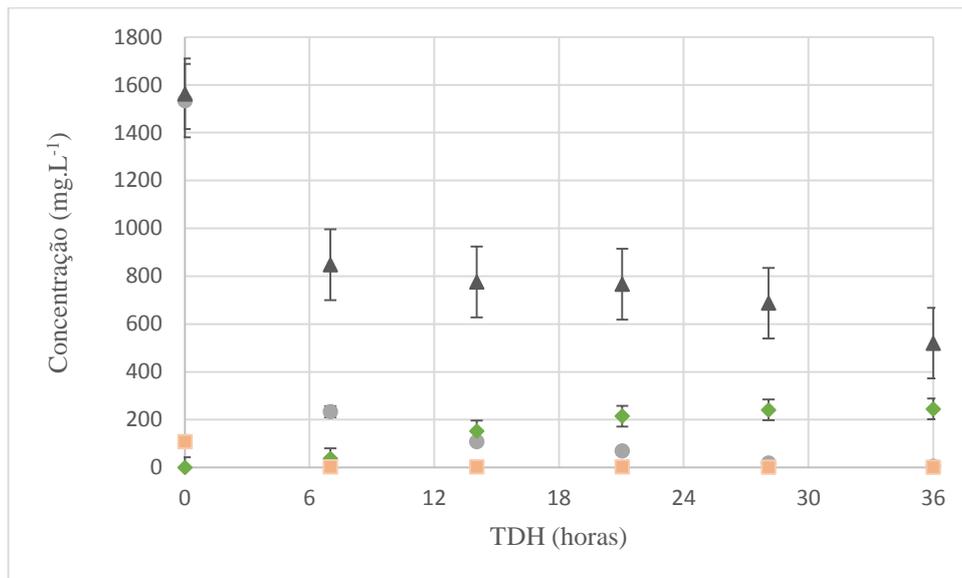


Figura 18 - Variação da concentração de DQO, sulfato, sulfeto e ferro ao longo do reator no perfil 5.

- - Valor de DQO.
- ▲ - Valor de sulfato.
- ◆ - Valor de sulfeto.
- - Valor de ferro.

\* Erro experimental 15 % para sulfato e sulfeto, 9,6% para DQO e 13,3% para ferro.

Fonte: Do autor.

De maneira geral, todos os perfis apresentaram maiores taxas de remoção para DQO, sulfato e ferro, nas primeiras sete horas, ponto 1. Para DQO e sulfato, no mínimo 45% foram removido nessa faixa e ferro constatou-se uma faixa de remoção mínima de 85%. O sulfeto teve sempre uma produção crescente ao longo do reator. Sua menor produção ocorreu na fase 5.

## 5.6 ANÁLISE CINÉTICA DO REATOR

Para a análise cinética levou-se em consideração os perfis espaciais realizados ao final de cada fase operacional. A análise cinética foi realizada somente para sulfato, com o intuito de encontrar a constante cinética de degradação para cada fase de operação.

A Figura 19 apresenta os perfis de cada fase operacional com seus respectivos ajustes.

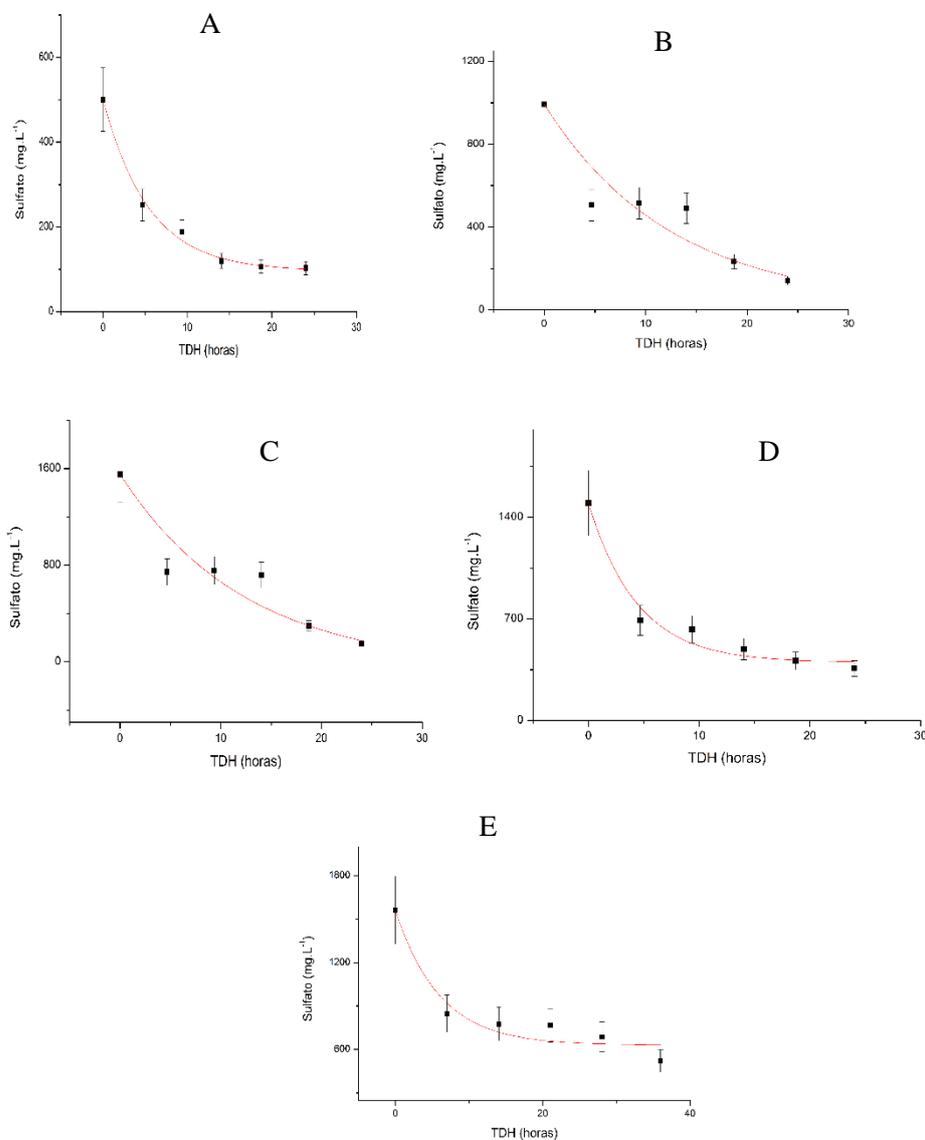


Figura 19 - Ajuste cinéticos para a remoção de sulfato em cada fase de operação. A) fase I, B) fase II, C) fase III, D) fase IV e E) fase V.

\* Erro experimental 15 %.

Ajuste segundo Cubas et al. (2014).

Fonte: Do autor.

A Tabela 10 apresenta os dados cinéticos obtidos para cada fase do experimento. Sendo  $S_0$ , concentração de sulfato inicial,  $S_R$ , concentração de sulfato residual,  $k$  constante cinética de primeira ordem e  $R^2$  ajuste cinético segundo modelo de Cubas et al. (2006).

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de sulfato obtidos em todas as fases operacionais.

<b>Fase</b>	<b><math>S_0</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>S_R \pm \sigma</math> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k \pm \sigma</math> (hora<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Operacional</b>				
<b>I</b>	500	96,12 ± 8,43	0,18 ± 0,02	0,987
<b>II</b>	993	20,10 ± 211,05	0,08 ± 0,04	0,835
<b>III</b>	1553	59,26 ± 320,53	0,08 ± 0,04	0,842
<b>IV</b>	1498	399,71 ± 43,59	0,23 ± 0,05	0,942
<b>V</b>	1562	629,53 ± 60,52	0,17 ± 0,05	0,877

Fonte: Do autor.

Através da Tabela 9 observa-se que valor de  $k$  reduziu em aproximadamente 50% entre as fases I e II, onde a concentração aumentou de 500 para 1000 mg.L<sup>-1</sup> tanto para DQO quanto para sulfato. Isto pode indicar dificuldade das bactérias na redução do sulfato a sulfeto, o que foi mantido na fase III, correspondente ao aumento de 1000 para 1500 mg.L<sup>-1</sup>. Com a adição de zinco e cobre no sistema, o valor de  $k$  aumentou quase três vezes, observado pela fase IV, onde as condições eram 1500 mg.L<sup>-1</sup> para DQO e sulfato, 20 mg.L<sup>-1</sup> zinco e 5 mg.L<sup>-1</sup> de cobre. Quando se aumentou o tempo de detenção hidráulica de 24 para 36 horas, na quinta fase operacional, houve uma queda no valor de  $k$ .

O menor valor de  $R^2$  encontrado na Tabela 9, fase II, pode ser explicado devido ao aumento da concentração de DQO e sulfato e a adição de 100 mg.L<sup>-1</sup> de ferro, ocasionando maior adaptação e assimilação das bactérias redutoras de sulfato.

Comparando-se a Sampaio (2015) e Castro Neto (2015), que utilizaram o mesmo inóculo, para uma mesma condição operacional, de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de DQO e sulfato, e sem a presença de metais, o estudo de Sampaio (2015), foi o que apresentou maior valor da constante cinética de degradação do sulfato,  $0,14 \pm 0,03$ , seguido do RAHLF,  $0,08 \pm 0,04$  e Castro Neto (2015),  $0,04 \pm 0,02$ . Observa-se que Sampaio (2015), utilizou um UASB e soro de leite como fonte de carbono e Castro Neto (2015) um ASBR e etanol para a biorremediação da DAM sintética.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo proporcionou o entendimento do funcionamento do reator anaeróbio horizontal de leito fixo bem como a dinâmica do processo de tratamento. O RAHLF tendo etanol como doador de elétrons apresentou resultados eficazes para o tratamento da drenagem ácida de minas sintética.

A última fase, TDH de 36 horas, mostrou-se mais eficiente que as demais. Com uma média de remoção de  $87,11 \pm 3,63\%$  de DQO e  $79,63 \pm 3,46\%$  de sulfato, pode-se dizer, que o aumento do TDH de 24 para 36 horas, influenciou de maneira positiva na eficiência dos processos de conversão biológica.

As altas taxas de remoção foram possíveis devido a adequada adaptação das bactérias redutoras de sulfato ao meio demonstrando o bom desempenho do reator.

A geração de sulfeto mostrou-se bastante instável nas fases de operação. Da segunda fase do projeto em diante, foi inserido ferro ao sistema. Os resultados mostraram altas taxas de remoção do metal, acima de 98%. Dessa maneira, entende-se que os altos valores de redução do metal, ocorreram devido a produção de sulfeto, principalmente nas primeiras 5 horas quando inserido ao reator. Diante a boa estabilidade do RAHLF, acredita-se que maiores concentrações de metais podem ser introduzidas ao meio. Observou-se também uma melhor estabilização do reator posterior à inclusão do ferro ao sistema.

A constante cinética de primeira ordem para a remoção do sulfato ao final da última fase operacional,  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO e sulfato, 20 mg de zinco e 5 mg de cobre e um TDH de 36 horas, foi  $0,17 \pm 0,05 \text{ h}^{-1}$ .

## 7 SUGESTÕES

Por fim, sugere-se a necessidade de inserção de maior quantidade do material suporte, espuma de poliuretano, no reator. Com o volume do reator em torno de 80% preenchido com espuma de poliuretano, notou-se que devido aos processos de conversões, ocorreram a formação de gases no interior do reator, sendo eles responsáveis pela separação e adensamento do material suporte nas extremidades do reator.

Para trabalhos futuros é sugerido aumento das concentrações de DQO, sulfato e metais, variação da relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, aumento do TDH para 48 horas e recirculação do efluente para estudo sobre a precipitação de metais.

## REFERÊNCIAS

- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and cases studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.
- BORGES, S. L. P. **Tratamento anaeróbio de drenagem ácida de minas em reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF)**. 2014. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.
- BUZZI, D. C. **Aplicação da Eletrodialise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas Visando a Recuperação de Ácido Sulfúrico**. 2010. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, SP, 2010.
- CASTRO NETO, E. S. **Redução do sulfato e remoção de metais provenientes de drenagem ácida de minas**. 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.
- CUBAS, S. A. et al. Effects of solid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Bioresource Technology**, v.98, p.1411-1417, 2007.
- CUNHA, M. P. **Tratamento biológico de drenagem ácida de minas (DAM) em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB)**. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.
- DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Process Biochemistry**, v.44, n.9, p. 1050-1054, 2009.
- GALAVOTI, R. C. **Efeito das relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e das variações progressivas da concentração de sulfato no desempenho de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. 2003. 287 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.
- GARBOSSA, L. H. P. **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso do biogás na desnitrificação**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006.
- GARCIA, M. L. **Avaliação do material suporte no desempenho de reator anaeróbio operado em bateladas sequências aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. 2006. 64 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006.
- GODOI, L. A. G. **Interferência da sulfetogênese na produção de metano a partir de águas residuárias ricas em carboidratos**. 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2014.
- GONÇALVES, C. R. **Remoção de manganês e recuperação de urânio presentes em águas ácidas de minas**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais e

Metalogênese) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, 2006.

JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A. et al. Biological sulfate removal in acid mine drainage using anaerobic fixed bed reactors with cheese whey as a carbon source. **Latin American Applied Research**, v.40, p. 329-335, 2010.

JONG, T.; PARRY, D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3379-89, 2003.

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

KOUSI, P. et al. Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulphate-reducing bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.189, p. 675-685, 2011.

LAPA, K. R. **Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial (asbr), contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para tratamento de esgoto sanitário**. 2003. 120 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

LENS, P. N. et al. Low pH (6, 5 and 4) sulfate reduction during the acidification of sucrose under thermophilic (55° C) conditions. **Process Biochemistry**, v.42, p. 580-591, 2007.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v.104, p.222-234, 2010.

MIQUELETO, A. P. **Comportamento de reator anaeróbio operado em batelada sequencial, contendo biomassa imobilizada e submetido a aumento progressivo da concentração de substrato de fácil degradação**. 2003. 114 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

NASCIMENTO, M. R. L. **Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de minas por resina de troca iônica**. 1998. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1998.

POSSA, M. V.; SANTOS, M. D. C. **Tratamento de drenagem ácida de minas por processos de neutralização controlada**. Santa Catarina: CETEM , 2003.

RODRIGUES, L. S. **Concepção e avaliação de sistema de tratamento com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) e lagoa de polimento para águas residuárias de suinocultura**. 2008. 151 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.

RODRIGUEZ, R. P. **Aplicação de reatores anaeróbios para a remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 174 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

RODRIGUEZ, R. P. et al. Assessment of a UASB reactor for the removal of sulfate from acid mine water. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.74, p. 45-55, 2012.

SAMPAIO, G. F. **Tratamento de água residuária ácida proveniente de mina utilizando soro de leite como doador de elétrons**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

SILVA, A. J. et al. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v.37, p.927-935, 2002.

UTGIKAR, V. P. et al. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, p. 40-49, 2002.

VEEKEN, A. H. M. et al. Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. **Separation Science & Technology**, v. 38, p. 1-19, 2003.

VIEIRA, B. F. et al. The effect of acidic pH and presence of metals as parameters in establishing a sulfidogenic process in anaerobic reactor. **Journal of Environmental Science and Health**, v.51, p. 793-797, 2016.

VILELA, R. S. **Remoção da matéria orgânica de águas residuárias com elevada concentração de sulfato pelas vias sulfetogênicas e metanogênicas combinadas**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2012.

XINGYU, L. et al. A Novel low pH sulfidogenic bioreactor using sludge as carbon source to trace acid mine drainage (AMD) and recovery metal sulfides: pilot scale study. **Mineral Engineering**, v. 48, p. 51-55, 2013.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E. External and internal mass transfer effects in an anaerobic fixed-bed reactor for wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v.35, p. 940-950, 2000.

ZAIAT, M. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias**. 2003. Trabalho apresentado ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para o Concurso Público de Título de Livre-Docente, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

ZHANG, M.; WANG, H.; HAN, X. Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment. **Minerals Engineering**, v.69, p.81-90, 2016.