

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**MARINA ISABEL VIANNA DE OLIVEIRA RIBEIRO**

**ESTUDO DO EFEITO DO TDH, RELAÇÃO DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E CONCENTRAÇÃO  
INICIAL DE FERRO NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS EM  
REATOR UASB UTILIZANDO SORO DE LEITE COMO FONTE DE CARBONO**

Poços de Caldas /MG

2017

**MARINA ISABEL VIANNA DE OLIVEIRA RIBEIRO**

**ESTUDO DO EFEITO DO TDH, RELAÇÃO DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FERRO NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS EM REATOR UASB UTILIZANDO SORO DE LEITE COMO FONTE DE CARBONO**

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. Dr. Giselle Patrícia Sancinetti

Poços de Caldas/MG

2017

R484e Ribeiro, Marina Isabel Vianna de Oliveira.

Estudo do efeito do TDH, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e concentração inicial de ferro no tratamento de drenagem ácida de minas em reator UASB utilizando soro de leite como fonte de carbono / Marina Isabel Vianna de Oliveira Ribeiro. – Poços de Caldas, 2017.

51 f. –

Orientadora: Giselle Patrícia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Águas residuais. 2. Minas – Drenagem. 3. Soro de leite. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

CDD: 628.16832

**MARINA ISABEL VIANNA DE OLIVEIRA RIBEIRO**

**Estudo do efeito do TDH, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e concentração inicial de ferro no tratamento de drenagem ácida de minas em reator UASB utilizando soro de leite como fonte de carbono**

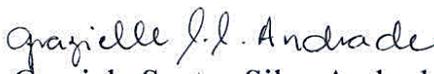
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 28 de Abril de 2017.

  
Profª Dra. Giselle Patrícia Sancinetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

  
Profª Dra. Grazielle Santos Silva Andrade

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

  
Prof Dr. Theo Syrto Octavio de Souza

Instituição: Escola Politécnica - USP

*Aos meus avós Zeuno e Valdevina, meus eternos exemplos de vida.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades e força que me deu em meus anos de estudo.

A minha família, meu alicerce, sem o qual eu não teria alcançado meus objetivos. Por toda a ajuda e compreensão, por me ajudarem a enxergar meus objetivos e seguir em frente para conquista-los, enfrentando todos meus medos e dificuldades ao longo do caminho.

A minha orientadora e segunda mãe, professora Giselle, por toda a paciência e compreensão e tudo o que me ensinou, não somente o conhecimento científico, mas o amor ao trabalho que mostrou desde a minha iniciação científica e que me motivou a buscar por maiores objetivos. Obrigada por sempre me mostrar o caminho e me fazer enxergar além do que podia ver, serei sempre grata pela amiga e exemplo de pessoa e profissional que encontrei em você ao longo desses anos.

Aos meus queridos companheiros de laboratório, Rafael e Josiel, que sempre estiveram dispostos a me ajudar e a quem devo muito a realização deste trabalho. Obrigada pela ajuda, pelo companheirismo e pela disponibilidade em todos os momentos.

As minhas eternas amigas e irmãs, Katia, Samille e Isadora, que sempre estiveram dispostas a me ajudar, me empurraram para frente em meus momentos difíceis e sempre torceram por minhas conquistas. O carinho e apoio de vocês fez com que esses anos fossem especiais para mim, vocês fazem parte deste trabalho também.

Ao meu querido namorado Matheus, pelo incentivo e apoio para que conseguisse alcançar meus objetivos. Sua presença também foi muito importante para a realização deste trabalho. Obrigada por toda atenção, carinho e por caminhar ao meu lado durante a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma estiveram envolvidos neste trabalho, registro aqui meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

A drenagem ácida de minas (DAM) constitui sério problema ambiental principalmente em áreas de mineração. O soro de leite, efluente das indústrias de laticínios, também gera danos ao meio ambiente por apresentar alta concentração de matéria orgânica, e é de interesse desses centros produtores que este receba uma destinação correta e de baixo custo. Uma alternativa para ambos os problemas pode ser o tratamento anaeróbio da DAM, utilizando bactérias redutoras de sulfato e o efluente da indústria de laticínios como doador de elétrons para o processo. A proposta deste estudo foi a utilização de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, em português reator de manta de lodo de fluxo ascendente) para tratamento anaeróbio da DAM. Este reator foi inoculado com consórcio microbiano contendo bactérias redutoras de sulfato (BRS) e alimentado também com soro de leite em pó como fonte de carbono do processo. Foram variados o tempo de detenção hidráulica (TDH), relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e concentração inicial de ferro com objetivo de avaliar os efeitos causados por estes parâmetros no desempenho do sistema como um todo. Foram estudadas quatro fases de operação, com a primeira fase apresentando TDH de 16 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 e concentração inicial de ferro de 100 mg/l; a segunda fase apresentando TDH de 16 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8 e concentração inicial de ferro de 100 mg/l; a terceira fase com TDH de 24 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8 e concentração inicial de ferro de 100 mg/l; e, finalmente, a quarta fase de operação com TDH de 24 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8 e concentração inicial de ferro de 200 mg/l. O estudo revelou que a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8 juntamente com o TDH de 16 horas não foram favoráveis à ação das BRS, levando à redução da remoção de sulfato e que o aumento da concentração inicial de ferro no sistema se mostrou favorável ao processo, aumentando o pH efluente e também melhorando a remoção de sulfato do meio. Os melhores resultados foram obtidos na fase I, que resultou em uma média de remoção de sulfato de (70,00 ± 7,96)% e remoção de DQO de (80,83 ± 7,27)%. Os melhores valores obtidos para a remoção de metais ocorreram na fase II, com (93,14 ± 3,49)% de remoção de cobre, (50,77 ± 2,75)% de remoção de zinco e a remoção de ferro se manteve acima de 99% durante todo o período de operação do reator. Mesmo com a reação positiva que o sistema apresentou durante a sua última fase de operação, fase IV, acredita-se que o tempo de operação da fase ou até mesmo o longo tempo de operação do reator (920 dias), tenham sido fatores decisivos para que o sistema não apresentasse os melhores resultados na última fase de operação.

Palavras-chave: Drenagem ácida de minas. Tratamento anaeróbio. Fonte de carbono. Reator UASB. Soro de leite.

## ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is a serious environmental issue especially in mining areas. This wastewater generally consists of heavy metals and toxic compounds that can pollute soils and water streams, causing damage to the fauna, flora and to people's health. The whey, effluent of dairy industries, also generates damage to the environment due to its high organic matter concentration and it is in the interest of these productive centers that they have a correct and low cost destination. An alternative for both problems can be the anaerobic treatment of the AMD, using sulphate reducing bacteria and the dairy industries wastewater as an electron donor for the process, since AMD is a wastewater deficient in carbon source. This study proposes the utilization of an UASB reactor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) for the treatment of AMD. This reactor was inoculated with an microbial consortium containing sulphate reducing bacteria (SRB) and fed also with powder whey as carbon source in the process. It was evaluated the hydraulic retention time (HRT), COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio and initial iron concentration, aiming evaluate the effects of these parameters in the efficiency of the system as a whole. It were studied four phases of operation, with the first one presenting HRT of 16 hours, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 1,0 and initial iron concentration of 100 mg/l; the second phase presenting HRT of 16 hours, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 0,8 and initial iron concentration of 100 mg/l; the third phase with HRT of 24 hours, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 0,8 and initial iron concentration of 100 mg/l; and, finally, the fourth phase of operation with HRT of 24 hours, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio of 0,8 and initial iron concentration of 200 mg/l. Thus, this study shows that the COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> of 0,8 with the HRT of 16 hours weren't favorable to the SRB action, which resulted in a reduction in the sulphate removal, and also, the increase in the initial iron concentration in the system showed a favorable response in the process, increasing effluent pH and also improving the sulphate reduction in the system. The phase with better results was phase I, which presented an average sulphate removal of (70,00 ± 7,96)% and average COD removal of (80,83 ± 7,27)%. The best results for metals removal were obtained in phase II, with (93,14 ± 3,49)% of copper removal, (50,77 ± 2,75)% of zinc removal and the iron removal was kept above 99% during all reactor's operation. Even with the positive reaction that the system presented during its last operation phase, phase IV, is believed that the duration of the operation phase or even the long operation time of the reactor, 920 days, were decisive factors so the system did not present the best results in the last operation phase.

Key words: Acid mine drainage. Anaerobic treatment. Carbon source. UASB reactor. Whey.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1- Ciclo biológico do enxofre.....  | 17 |
| Figura 2 - Processo metabólico das bactérias redutoras de sulfato.....   | 18 |
| Figura 3 - pH ótimo para precipitação de metais como sulfetos metálicos.....   | 20 |
| Figura 4 - Configuração do reator UASB.....  | 24 |
| Figura 5- Reator UASB e sistema de resfriamento.....   | 26 |
| Figura 6 - Dados de pH ao longo das fases de operação.....   | 29 |
| Figura 7 - Dados de pH efluente ao longo das fases de operação.....  | 29 |
| Figura 8- Dados de concentração de sulfato ao longo das fases de operação.....   | 32 |
| Figura 9 - Dados de remoção de sulfato ao longo das fases de operação.....   | 32 |
| Figura 10 - Dados de remoção de sulfato ao longo das fases de operação em Boxplot.....   | 33 |
| Figura 11 - Dados de concentração de DQO ao longo das fases de operação.....   | 35 |
| Figura 12- Dados de remoção de DQO ao longo das fases de operação.....   | 36 |
| Figura 13 - Dados de remoção de sulfato ao longo das fases de operação em Boxplot.....   | 36 |
| Figura 14 - Dados de remoção de ferro ao longo das fases de operação.....  | 38 |
| Figura 15 - Dados de remoção de ferro ao longo das fases de operação em Boxplot.....   | 39 |
| Figura 16- Dados de remoção de cobre ao longo das fases de operação.....   | 40 |
| Figura 17 - Dados de remoção de zinco ao longo das fases de operação.....  | 41 |
| Figura 18 - Dados de remoção de (a) cobre e (b) zinco ao longo das fases de operação em<br>Boxplot.....  | 41 |
| Figura 19- Dados de concentração de sulfeto ao longo das fases de operação.....  | 43 |
| Figura 20 - Dados de concentração de sulfeto ao longo das fases de operação em Boxplot....   | 43 |
| Figura 21 - Comportamento cinético da concentração de sulfato ao longo do comprimento do<br>reator (a) perfil I, (b) perfil II, (c) perfil IV..... | 45 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Composição da DAM de acordo com a região..... | 14 |
| Tabela 2 - Fases de operação do projeto.....             | 25 |
| Tabela 2 - Resultados médios obtidos para cada fase..... | 28 |
| Tabela 3 - Parâmetros de Ajuste Cinético.....            | 45 |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução.....</b>                           | <b>10</b> |
| <b>2</b> | <b>Objetivos.....</b>                            | <b>12</b> |
| 2.1      | Objetivos Gerais.....                            | 12        |
| 2.2      | Objetivos Específicos.....                       | 12        |
| <b>3</b> | <b>Revisão Bibliográfica.....</b>                | <b>13</b> |
| 3.1      | Drenagem Ácida de Minas.....                     | 13        |
| 3.2      | Formas de Tratamento Abiótico da DAM.....        | 14        |
| 3.3      | Formas de Tratamento Biológico da DAM.....       | 15        |
| 3.3.1    | Reatores Anaeróbios Sulfetogênicos.....          | 15        |
| 3.3.2    | Ciclo do Enxofre.....                            | 16        |
| 3.3.2    | Bactérias Redutoras de Sulfato.....              | 17        |
| 3.4      | Fontes de Carbono.....                           | 20        |
| 3.5      | Uso de soro de leite como fonte de carbono.....  | 22        |
| <b>4</b> | <b>Metodologia.....</b>                          | <b>24</b> |
| 4.1      | Reator UASB.....                                 | 24        |
| 4.2      | Drenagem Ácida Sintética e Fonte de Carbono..... | 25        |
| 4.3      | Procedimento Experimental.....                   | 25        |
| <b>5</b> | <b>Forma de Análise dos Resultados.....</b>      | <b>27</b> |
| 5.1      | Análise Cinética.....                            | 27        |
| <b>6</b> | <b>Resultados.....</b>                           | <b>28</b> |
| 6.1      | Avaliação do pH, alcalinidade e ácidos.....      | 29        |
| 6.2      | Remoção de Sulfato.....                          | 31        |
| 6.3      | Remoção de DQO.....                              | 35        |
| 6.4      | Remoção de Ferro.....                            | 38        |
| 6.5      | Remoção de Cobre e Zinco.....                    | 40        |
| 6.6      | Concentração de Sulfeto.....                     | 42        |
| 6.7      | Cinética de Remoção de Sulfato.....              | 44        |
| <b>7</b> | <b>Conclusão.....</b>                            | <b>47</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                         | <b>49</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A drenagem ácida de minas (DAM) oriunda de atividades de mineração é resultante principalmente da oxidação da pirita, apresenta caráter ácido e a presença de metais pesados em baixas concentrações. Por este motivo, a DAM é considerada um poluente ambiental, podendo contaminar cursos d'água e solos se não houver devido tratamento e disposição final (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Johnson e Hallberg (2005) apontam que existe a possibilidade de prevenção da DAM e de remediação de sua existência. Para remediação existem dois tipos principais de tratamento, o biótico e o abiótico. Dentre os tratamentos biológicos da DAM, o tratamento anaeróbio através da utilização de reatores sulfetogênicos mostrou ser promissor.

Chernicharo (2007) explica que a sulfetogênese é possível através da ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS). Esta é uma etapa da digestão anaeróbia, sendo responsável pela redução do sulfato a sulfeto.

A drenagem ácida de minas é uma água residuária que não apresenta grandes concentrações de compostos de carbono, e então, para que ocorra a redução do sulfato em reator sulfetogênico, é necessária a adição de algum doador de elétrons no meio, que viabilizará a atuação dos microrganismos no sistema. Essa fonte de carbono pode ser proveniente de diversas origens, tais como: resíduos orgânicos, etanol, metanol, lactato, soro de leite, entre outros (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007).

Os bons resultados de trabalhos realizados ao longo das últimas décadas, leva a crer que a alternativa de tratamento da DAM através de reatores sulfetogênicos pode ser viável e, ainda, pode ser adaptável a fontes de carbono economicamente viáveis, tais como: etanol, lactato, soro de leite (JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ ET AL 2010; JONG, PARRY, 2003; LUPTAKOVA, KUSNIEROVA, 2005; OYEKOLA ET AL 2010; SAMPAIO, 2015).

A indústria de laticínios é responsável por uma parcela de aproximadamente 10% de todo o faturamento do setor alimentício no país, quarta maior contribuição do setor. (CARVALHO, 2010).

O soro de leite, principal efluente da indústria de laticínios, tem se mostrado um grande problema, uma vez que, com seu alto teor de matéria orgânica, necessita de tratamento prévio para ser considerado um efluente que se enquadra nas normas ambientais. Então, o que as empresas buscam é um processo de tratamento que necessite de baixos investimentos econômicos (SMITHERS, 2008).

Como as atividades de mineração e a indústria de laticínios tem grande influência na economia do estado de Minas Gerais, e ambas apresentam problemas ambientais sérios relacionados à suas águas residuárias, a utilização do efluente da indústria de laticínios como fonte de carbono para o tratamento anaeróbio da drenagem ácida de minas poderia resultar em vantagens econômicas e ambientais para ambos os processos. O estudo da viabilidade deste processo para aplicação em reatores UASB se mostra justificável.

Com o reator de Sampaio (2015) adaptado e com boas taxas de remoção observadas, a oportunidade de realização de mais estudos sobre o impacto que a otimização de parâmetros de operação do reator causaria ao sistema como um todo se mostrou válida, e, portanto, o objetivo do presente trabalho.

## 2. OBJETIVOS

Os Objetivos deste estudo são apresentados a seguir.

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste projeto foi o estudo do impacto gerado pela alteração de TDH, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e concentração inicial de ferro em um reator UASB já em operação pelo período de um ano para o tratamento anaeróbico da drenagem ácida de minas, alimentado com soro de leite em pó como doador de elétrons no processo.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do projeto foram:

- a) Avaliar o impacto do tempo de detenção hidráulica (TDH) no desempenho do sistema, operando o reator com TDH de 24 e 16 horas.
- b) Avaliar o impacto gerado pela variação na relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> da alimentação, operando o reator com relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 e 0,8.
- c) Avaliar o impacto gerado ao sistema pela variação da concentração inicial de ferro na DAM, sendo este variado de 100 para 200 mg/l.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

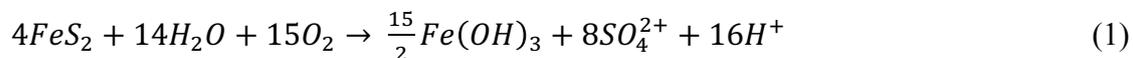
Neste item está apresentado o embasamento teórico do estudo realizado.

#### 3.1 Drenagem Ácida de Minas

A drenagem ácida de minas (DAM), um dos possíveis efluentes resultantes da indústria de mineração, tem por características principais o baixo pH, altas concentrações de metais como ferro, alumínio e manganês e pode apresentar também componentes tóxicos e outros metais pesados (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Akcil e Koldas (2006) apontam que uma das principais ocorrências da DAM se dá pelo processo oxidativo da pirita ( $FeS_2$ ) pelo oxigênio e atuação de micro-organismos. Este processo ocorre por meio de várias reações em que o ferro é precipitado como hidróxido de ferro.

O processo oxidativo da pirita acaba por gerar o sulfato. Bekmezci et al (2011) apresentam a reação de forma simplificada, como pode ser visto pela Equação 1.



A composição da DAM varia de acordo com a região em que se encontra e com as características locais. Oyekola (2008) apresenta diversas composições de drenagem ácida de minas em diferentes localidades, conforme Tabela 1.

Segundo Simate e Ndlovu (2014), a DAM apresenta sérios riscos ao meio ambiente, uma vez que a presença de metais pesados juntamente com o baixo pH da água, impactam diretamente na forma de crescimento das plantas. Ainda, os metais acabam por se difundir na cadeia alimentar dos peixes, podendo gerar problemas na vida aquática como mortes e deformidades das espécies. Em relação aos humanos, o contato com águas e espécies contaminadas também pode vir a significar problemas à saúde.

Tabela 1- Composição de DAM de acordo com a região

| LOCALIZAÇÃO                      | CONCENTRAÇÃO (mg.l <sup>-1</sup> ) |            |      |      |            |            |           |                               |                              |    |    |       |          |
|----------------------------------|------------------------------------|------------|------|------|------------|------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|----|----|-------|----------|
|                                  | pH                                 | Fe         | Zn   | Cu   | Mg         | Na         | K         | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cd | As | Al    | Mn       |
| <b>Rio Tinto, Espanha</b>        | 2,2                                | 2300       | 225  | 109  | 340        | 2,6        | 7,42      | 10100                         | 9,33                         | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>Mina Falu, Suécia</b>         | 2,5                                | 7000       | 2200 | 8    | 3000       | 800        | nd        | 35000                         | nd                           | 1  | nd | 300   | 200      |
| <b>Mina Wallenberg, Noruega</b>  | 5,5                                | 140        | 34   | 1,45 | 350        | nd         | nd        | 2900                          | nd                           | nd | nd | 1,4   | 13,6     |
| <b>Mina Gammelgruva, Noruega</b> | 2,4                                | 1200       | 39   | 10   | 210        | nd         | nd        | 6600                          | nd                           | nd | nd | 260   | 11,7     |
| <b>Ynusrwed, País de Gales</b>   | 6,2                                | 300        | nd   | nd   | nd         | nd         | nd        | 2000                          | nd                           | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>Wheal Jane, Inglaterra</b>    | 3,4                                | 250        | nd   | nd   | nd         | nd         | nd        | 400                           | nd                           | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>Highveld, África do Sul</b>   | 1,15-2,91                          | 250 - 6300 | nd   | nd   | 400 - 2800 | 400 - 4100 | 11 - 52,6 | 6160 - 14900                  | 40 - 160                     | nd | nd | nd    | 30 - 240 |
| <b>Griitvlei, África do Sul</b>  | 6,3                                | 190        | nd   | nd   | nd         | 290        | 13        | 2200                          | nd                           | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>West Rand, África do Sul</b>  | 2,4                                | 6700       | nd   | nd   | nd         | 80         | nd        | 23000                         | nd                           | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>Klipspruit, África do Sul</b> | 2,6                                | nd         | nd   | nd   | nd         | 1900       | nd        | 8100                          | nd                           | nd | nd | nd    | nd       |
| <b>Mina Iron Suke, Zimbábue</b>  | 0,52                               | 130000     | 60   | 20   | 6700       | 270        | nd        | 360000                        | 13                           | 4  | 72 | 12000 | 120      |

Fonte: Oeykola, 2008. (nd: não detectado).

### 3.2 Formas de Tratamento Abiótico da DAM

Para remediar a ocorrência da DAM, existem os processos abióticos, em que se usam métodos físico-químicos para a remediação e os processos bióticos, que se dão através da utilização de micro-organismos (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Luptakova e Kusnierova (2005) apontam que um dos métodos mais utilizados para o tratamento abiótico da DAM se dá pela inserção de compostos alcalinos ao sistema,

aumentando o pH do meio e gerando a precipitação de metais na forma de hidróxidos e remoção de sulfato em forma de gesso. Este tipo de tratamento, porém, é de elevado custo, gera uma grande quantidade de resíduos, perda de metais no lodo e de baixo rendimento em remoção de sulfato.

Já uma forma de tratamento passivo da DAM se dá pelo uso de drenos de calcário, cujo objetivo é manter a alcalinidade do meio sem ocasionar precipitação de hidróxido de ferro. Esse sistema apresenta baixo custo de manutenção e é mais econômico que o método tradicional, porém não é recomendável para todos os tipos de drenagem, visto que grandes concentrações de ferro e alumínio podem vir a gerar precipitados na forma de hidróxidos que levariam o sistema à saturação ao longo do tempo (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

### **3.3 Formas de Tratamento Biológico da DAM**

Kaksonen e Puhakka (2007) relatam que dentre as formas de tratamento biótico e passivo da DAM, existem tratamentos por injeção de micro-organismos ou barreiras permeáveis no tratamento de lençóis freáticos. Já para as águas de superfície o mais comum são lagoas anóxicas ou anaeróbias.

Segundo Johnson e Hallberg (2005), um dos métodos bióticos ativos de remediação da DAM se dá através da utilização de reatores anaeróbios sulfetogênicos.

#### **3.3.1 Reatores anaeróbios sulfetogênicos**

Jong e Parry (2003) avaliaram a utilização de bactérias redutoras de sulfato para o tratamento da drenagem ácida de minas em reator anaeróbio de leito fixo com concentração inicial de sulfato de 3710 mg/l, concentração inicial de DQO de 7430 mg/l e pH inicial de 4,5 e foram constatados o aumento do pH do efluente para valores próximos a 7, grande redução da concentração de sulfato no meio e precipitação de metais na forma de sulfetos metálicos.

Johnson e Hallberg (2005) destacam que a utilização de biorreatores sulfetogênicos para o tratamento da DAM pode ser muito vantajosa, gerando redução das concentrações de sulfato iniciais, controle da performance do reator e a possibilidade de recuperação dos metais precipitados.

Zhang e Wang (2016), utilizando um reator anaeróbio de leito fixo no tratamento da DAM com lactato como fonte de carbono, reportaram resultados de remoção de metais acima de 99% para ferro, zinco e cobre, para uma alimentação de 463mg/l, 118 mg/l e 76 mg/l,

respectivamente. Além disso, o pH afluente do reator foi mantido em 2,8 e o pH efluente variou com valores entre 7,8 a 8,3.

A utilização de reatores anaeróbios de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB) vem sendo estudada para o tratamento da drenagem ácida de minas. Kaksonen e Puhakka (2007) apontam que, como o sistema é configurado com a utilização de lodo auto imobilizado em grânulos, não há necessidade de material suporte, porém com a grande geração de biogás o sistema pode acabar sendo encarecido, devido à necessidade de instrumentação correta para o tratamento do mesmo.

Rodriguez et al (2012) estudaram a utilização de um reator UASB para a remoção de sulfato em drenagem ácida de minas, chegando a taxas de remoção de sulfato de 85,6% e a taxas de remoção de DQO de 67,4%, para uma relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 e concentração inicial de sulfato de 350 mg/l. Poinapen et al. (2009) também avaliaram a remoção de sulfato em drenagem ácida de minas utilizando reator do tipo UASB e obtiveram taxas de remoção de sulfato acima de 90%, para uma concentração inicial de 1500 mg/l de sulfato, 1875 mg/l de DQO e TDH de 13,5 horas.

### 3.3.2 Ciclo do Enxofre

O enxofre está presente na natureza sob diversas formas, que podem ser transformadas tanto química quanto biologicamente. A Figura XXX apresenta o ciclo biológico do enxofre na natureza.

Pela Figura 1 é possível notar que o sulfeto pode ser oxidado aeróbia ou anaerobiamente, gerando enxofre elementar ou sulfato. Já o sulfato e o enxofre pode ser reduzido por bactérias específicas.

A oxidação aeróbia do sulfeto se dá através de bactérias quimiolitotróficas, já sua oxidação anaeróbia se dá através bactérias fototróficas. Ainda a redução de sulfato a sulfeto é possível através das transformações realizadas pelas bactérias redutoras de sulfato (MUIZER; STAMS, 2008)

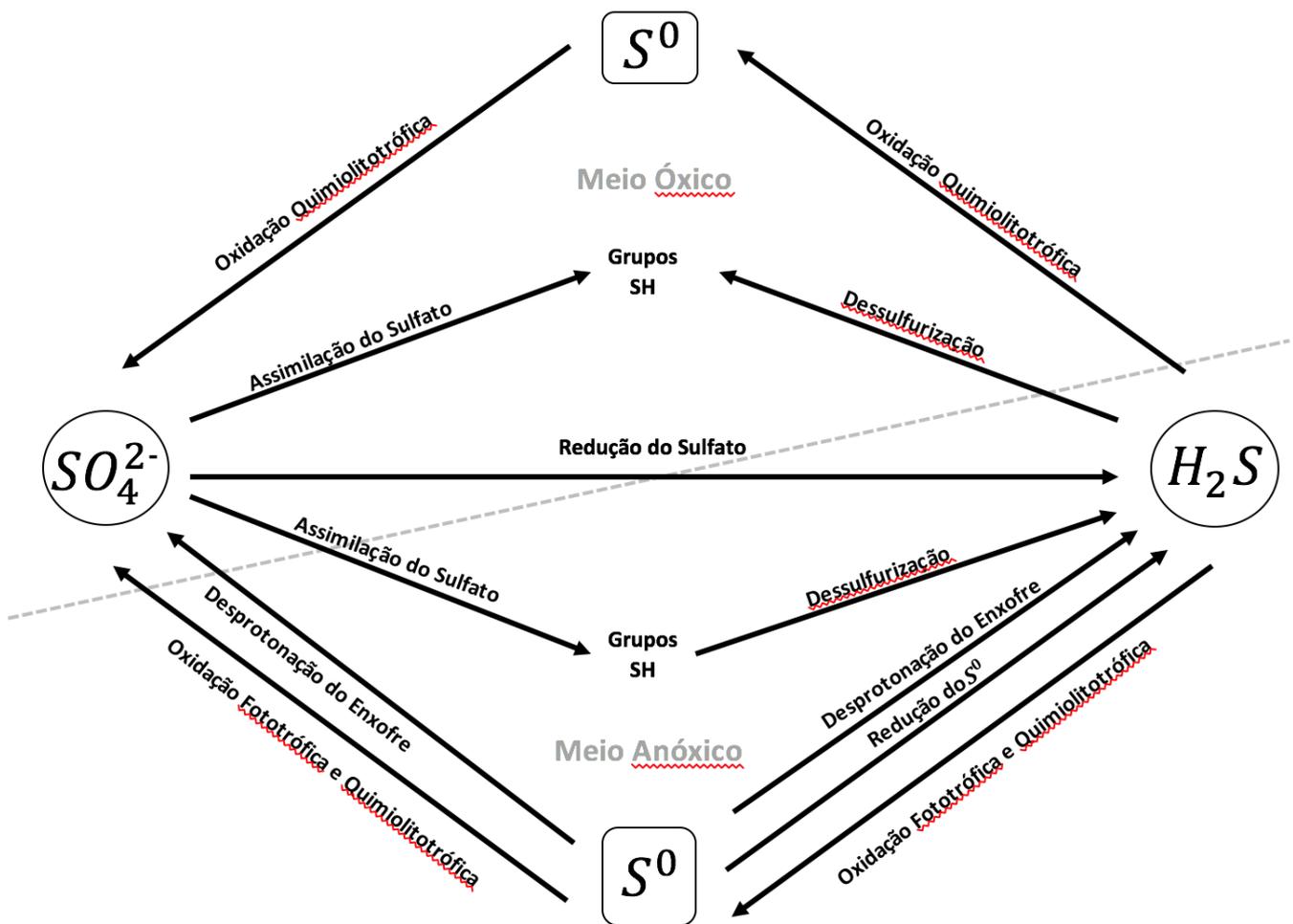


Figura 1- Ciclo biológico do enxofre

Fonte: Adaptado de Muyzer e Stams (2008).

### 3.3.3 Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

Chernicharo (2007) afirma que a digestão anaeróbia se dá por meio de etapas distintas, porém interligadas, que contam com a participação de diferentes microrganismos.

Além das etapas da digestão anaeróbia, pode haver também uma rota metabólica adicional, em que o acetato, hidrogênio e gás carbônico podem ser convertidos a gás carbônico e sulfeto através da ação das bactérias redutoras de sulfato, etapa denominada sulfetogênese, e que necessita de uma fonte de sulfato como forma de substrato para ocorrer (CHERNICHARO, 2007).

O esquema adaptado de Muyzer e Stams (2008) ajuda a entender o processo metabólico das bactérias redutoras de sulfato. Tal esquema está apresentado na Figura 2 a seguir:

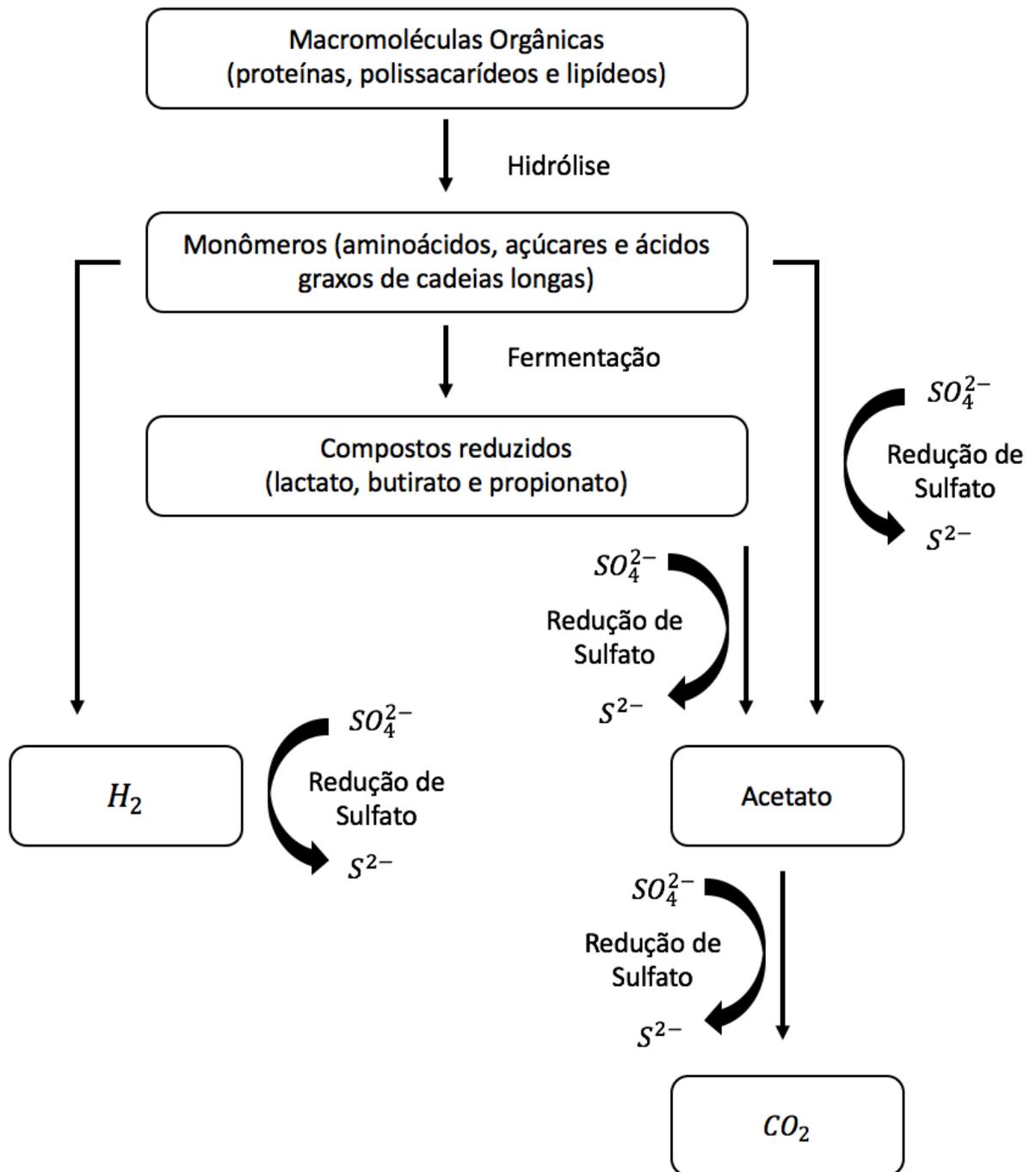


Figura 2- Processo metabólico das bactérias redutoras de sulfato.

Fonte: Adaptado de Muyzer e Stams (2008).

Em sistemas anaeróbios com disponibilidade de sulfato, BRS competem com outros microrganismos, como bactérias fermentativas e arqueas metanogênicas, pela matéria orgânica disponível. No caso de excesso de sulfato no meio, as BRS competem com as metanogênicas pela fonte de substrato (MUYZER; STAMS, 2008).

Se torna importante ressaltar, porém, que o produto da conversão do sulfato, o sulfeto, dependendo de sua forma livre pode ser um fator inibitório tanto para as BRS quanto para as metanogênicas. Isso ocorre porque o sulfeto acaba conseguindo ultrapassar a membrana celular, podendo ser responsável por desnaturação, inibição enzimática e interferir no metabolismo de consumo de enxofre. Em pHs abaixo de 6,0 o sulfeto predomina na forma de  $H_2S$ , já em pHs entre 8 e 12, a forma predominante da espécie se torna  $HS^-$ . Na segunda forma, o potencial de inibição se torna mais agressivo para as BRS do que para as arqueas metanogênicas (PAULO; STAMS; SOUZA, 2015).

As bactérias redutoras de sulfato são responsáveis pela conversão do sulfato em sulfeto, através da sulfetogênese, que necessita de uma fonte de carbono para ocorrer. Segundo Bekmezci et al (2011), pode ser apresentada pela Equação 2.



Rodriguez et al (2012) explicam que o bicarbonato gerado nesta etapa do processo é o que confere alcalinidade ao sistema e, por consequência, faz aumentar o pH do meio. Ainda, o sulfeto gerado nesta etapa do tratamento, pode se unir a íons metálicos presentes no meio, gerando sulfetos metálicos na forma de precipitados.

Essa reação, foi exemplificada de forma genérica também por Bekmezci et al (2011), como pode ser visto pela Equação 3 a seguir.



Nela, os íons metálicos estão representados por  $M^{2+}$  e os metais sulfetados são representados por  $MS_{(s)}$ .

Para que esta reação ocorra, o pH do meio é fator importante, visto que ele determina a forma de sulfeto disponível, assim como a disponibilidade dos metais em sua forma solúvel ou insolúvel. Para pH superior a sete, as formas não associadas do sulfeto estão presentes em maiores concentrações no meio, garantindo maiores possibilidades de associação com os íons metálicos (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007).

Em relação aos metais presentes no meio, Kaksonen e Puhakka (2007) apresentam os pHs ótimos para precipitação de sulfetos metálicos provenientes de diversos metais, conforme pode ser visto pela Figura 3 a seguir.

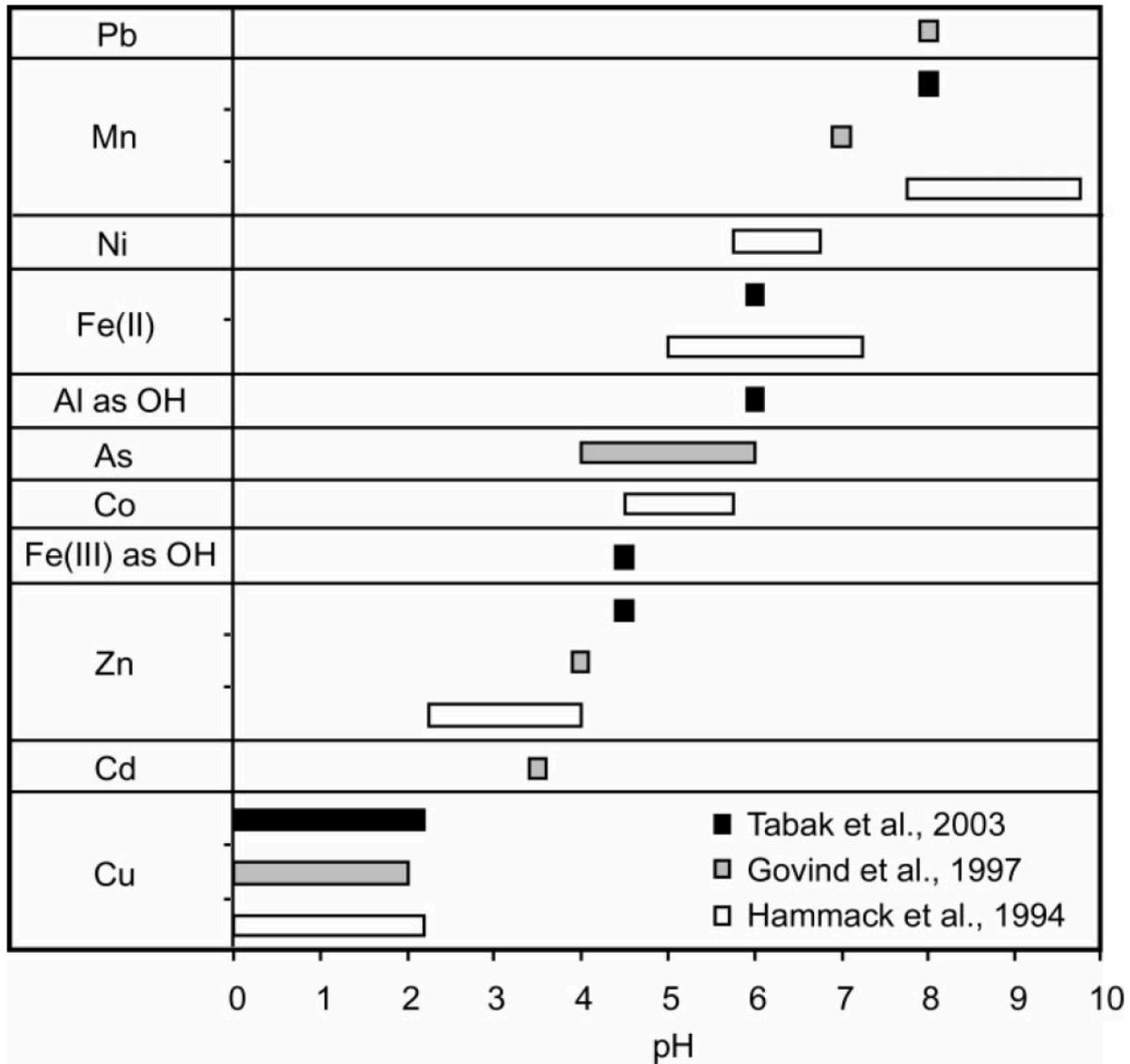


Figura 3- pH ótimo para precipitação de metais como sulfetos metálicos.

Fonte: Kaksonen e Puhakka (2007).

### 3.4 Fontes de Carbono

Segundo Liamleam e Annachatre (2007) alguns efluentes, como a DAM, apresentam deficiência em relação à concentração de doadores de elétrons necessários para a redução do sulfato a sulfeto e, portanto, há necessidade de adição de tais componentes para que seja

possível a remoção do sulfato. Ainda, ressaltam que vários compostos como etanol, metanol, açúcar, resíduos orgânicos, soro de leite, acetato, lactato, entre outros podem ser utilizados como doadores de elétrons para tal finalidade.

Costa et al. (2009) estudaram a viabilidade do uso de resíduos de vinho, que continham etanol, como doador de elétrons, e obtiveram percentuais de redução de sulfato acima de 90% para uma concentração inicial de 2500 mg/l de sulfato, 1605 mg/l de DQO e pH de 2,5. Jong e Parry (2006) analisaram o uso de lactato como fonte de carbono e chegaram a valores de remoção de sulfato de 82,5%, para uma concentração inicial de 3710 mg/l de sulfato, 7430 mg/l de DQO e pH inicial de 4,5.

Zagury et al. (2006) estudaram a viabilidade do uso de resíduos orgânicos como fonte de carbono para a redução de sulfato, e obtiveram os melhores resultados de remoção com a utilização de uma mistura de folhas de compostagem, resíduo avícola e lascas de madeira de carvalho silvestre, resultando em remoções de sulfato entre 94 e 99%, assim como remoção de ferro de até 100% e pH efluente de até 9, para uma concentração inicial de sulfato de 4244 mg/l, e pH inicial de 3,9.

Poinapen et al (2009) avaliaram a utilização do reator UASB para o tratamento da DAM utilizando esgoto primário como fonte de carbono, com concentração inicial de 1875 mg/l de DQO, 1500 mg/l de sulfato e obtiveram resultados de remoção de sulfato acima de 90% para um TDH de 13,5 horas e relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 1,25.

Rodriguez et al (2012) também avaliaram a utilização de um reator UASB para o tratamento da DAM, com etanol como fonte de carbono e concentração inicial de sulfato de 350 mg/l obtendo remoção de sulfato de 85,6% para uma relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 1,0.

Choudhary e Sheoran (2012) estudaram a utilização de reatores anaeróbios sulfetogênicos para o tratamento da DAM, utilizando esterco de vaca, búfalo, cabra, lascas de madeira, forragem de milho e resíduo de cana de açúcar como fonte de carbono. O esterco de cabra apresentou os melhores resultados, com aumento de pH de 2,7 para 7,5, remoção de sulfato de 47% e remoção de metais como ferro, cobre e zinco chegando a valores acima de 99%, para uma concentração inicial de 4960 mg/l de sulfato, 189 mg/l de ferro, 22 mg/l de cobre, 21 mg/l de zinco e pH inicial de 2,7.

Xingyu et al (2013) estudaram a utilização de reator UASB no tratamento da DAM, utilizando lodo ativado proveniente da estação de tratamento de efluentes local como fonte de carbono, com concentração inicial de 2500 mg/l de sulfato, 200 mg/l de ferro, 120 mg/l de cobre, pH inicial de 2,34 e TDH de 3 dias. Foram encontrados valores de remoção de sulfato de 38%, 60,95% de remoção de cobre e 97,83% de remoção de ferro.

### 3.5 Uso de soro de leite como fonte de Carbono

Oyekola et al. (2010) investigaram a utilização de lactato como fonte de carbono para o tratamento anaeróbio de drenagem ácida de minas, utilizando um reator CSTR em presença de bactérias redutoras de sulfato, e a conversão máxima de sulfato obtida foi de 87% para uma concentração inicial de sulfato de 1000 mg/l e TDH de 5 dias.

Jiménez-Rodríguez et al. (2010) avaliaram a utilização de soro de queijo como fonte de carbono em reator anaeróbio de leito fixo para o tratamento de DAM, sendo a redução de sulfato de 68,1% e total de remoção de DQO de 55,4% para relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 0,5.

Christensen et al. (1996) também avaliaram o tratamento de DAM em reator anaeróbio de leito fixo, utilizando soro de leite como fonte de carbono, e os resultados de remoção de sulfato ficaram entre 68 e 99%. Também foi observada a remoção de metais pesados, presença de sulfeto dissolvido no líquido e formação de precipitados ao final do experimento.

Sampaio (2015) avaliou o tratamento da DAM utilizando um reator UASB e soro de leite como fonte de carbono, a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  foi mantida em 1,0 e TDH em 24 horas. Foram obtidos resultados de remoção de sulfato de até 74%, remoção de DQO de até 84% e 99% de remoção para os metais cobre, ferro e zinco para uma concentração inicial de sulfato e DQO de 1500 mg/l.

Smithers (2008) aponta que o efluente gerado pela indústria de laticínios, é considerado um poluente por apresentar uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) cerca de 175 vezes maior do que um efluente de esgoto comum, e portanto, vem sendo um problema para a indústria de laticínios, que busca um destino que demande pouco investimento financeiro para adequado tratamento ou disposição final.

A produção de leite tem grande participação no agronegócio brasileiro, com a Região Sudeste apresentando cerca de 39,4% da produção nacional, e o Estado de Minas Gerais sendo responsável sozinho por aproximadamente 28,1% do total nacional em 2005 (Ferreira et al., 2008).

Todos esses resultados observados levam a crer que a utilização do efluente da indústria de laticínios em reator anaeróbio para tratamento da DAM pode ser uma alternativa para o problema de tratamento e disposição final do soro do leite, ajudando ainda a recuperar as águas provenientes dos processos de mineração.

Variando as condições de operação do reator UASB como da forma proposta no presente estudo, se torna possível analisar a interação entre os fatores que influenciam no desempenho do reator como um todo e também na atividade dos microrganismos que se deseja

manter em equilíbrio a fim de obter, ao final do processo, um efluente tratado de acordo com as normas ambientais.

## 4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se um reator UASB já em operação por período de um ano alimentado com DAM sintética e soro de leite em pó (SAMPAIO, 2015). O reator foi mantido no Laboratório de Biotecnologia Anaeróbia da Universidade Federal de Alfenas – campus avançado de Poços de Caldas. Foram aplicadas variações nas condições de operação do mesmo para observar se haveria a modificação ou não na remoção de sulfato, DQO e metais pesados do afluente.

### 4.1 Reator UASB

O reator UASB foi confeccionado em acrílico, com volume útil de 10,4 litros. Este reator, no início de sua operação, foi inoculado com 3 litros de biomassa auto-imobilizada em grânulos, proveniente do reator UASB de tratamento do efluente do abatedouro de aves da empresa Avícola Dacar, sediada na cidade de Tietê, São Paulo (SAMPAIO, 2015). A configuração do reator pode ser observada na Figura 4.

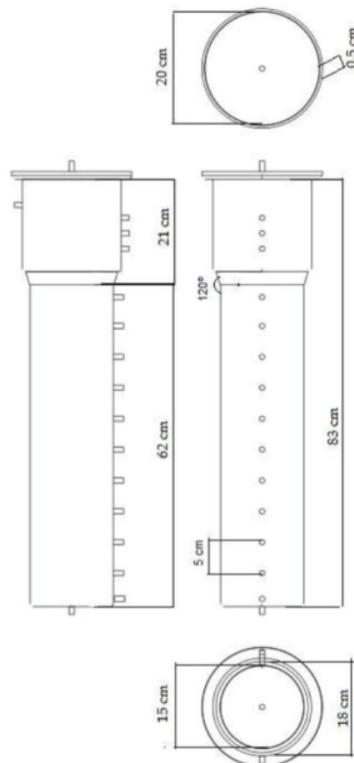


Figura 4- Configuração do reator UASB.  
Fonte: Sampaio, 2015.

## 4.2 Drenagem ácida sintética e fonte de carbono

Do total de 10,4 litros de volume útil do reator, 7,4 litros foram preenchidos por DAM sintética com a seguinte composição em mg/l para concentração de 1500 mg/l de sulfato, 100 mg/l de ferro, 20 mg/l de zinco e 5 mg/l de cobre: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1572), MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (660), FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O(496), NH<sub>4</sub>Cl (115,4), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (68,2), ZnCl<sub>2</sub> (42) e CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O(20).

Foi adicionado também soro de leite em pó da marca Alibra como fonte de carbono com concentração de nitrogênio de 22,2 N-NTK/g de soro e concentração de fósforo de 12000 mg/l de soro (SAMPAIO, 2015). A concentração de soro foi variada em diferentes fases de operação do reator, como apresentado na Tabela 2 do tópico 4.3 a seguir.

## 4.3 Procedimento experimental

O trabalho foi dividido em quatro fases de operação, onde foram variados o tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator, a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> da DAM sintética e a concentração inicial de ferro. As condições de cada uma das fases estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2- Fases de operação do projeto.

| <b>Fase</b> | <b>TDH<br/>(horas)</b> | <b>Relação<br/>DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><br/>(mg/l)</b> | <b>DQO<br/>(mg/l)</b> | <b>Ferro<br/>(mg/l)</b> | <b>Operação<br/>(dias)</b> |
|-------------|------------------------|--|---|-----------------------|-------------------------|----------------------------|
| <b>I</b>    | 16                     | 1,0  | 1500  | 1500                  | 100                     | 122                        |
| <b>II</b>   | 16                     | 0,8  | 1500  | 1200                  | 100                     | 121                        |
| <b>III</b>  | 24                     | 0,8  | 1500  | 1200                  | 100                     | 186                        |
| <b>IV</b>   | 24                     | 0,8  | 1500  | 1200                  | 200                     | 127                        |

Fonte: do autor.

O TDH inicial foi estabelecido após ser avaliado o resultado obtido no último perfil de operação do reator realizado por Sampaio (2015). Nele foi constatado que as condições do reator eram favoráveis à diminuição do TDH de 24 horas para 16 horas.

A mudança de fase ocorria após estabilização do sistema em cada fase, observada pela manutenção da eficiência de remoção de DQO e sulfato por um período igual ou superior a 30 dias. A terceira fase de operação apresentou uma duração total de aproximadamente 60 dias a mais que as outras fases, visto que os impactos causados pelas fases anteriores levaram a maior tempo para estabilização do sistema.

Para alimentação do reator, após preparo da solução com DAM sintética, o pH do meio foi corrigido para 4, com adição de HCl.

A solução de alimentação foi mantida refrigerada por meio de um sistema de troca térmica, em que o recipiente de armazenamento do meio foi envolto por um sistema de resfriamento com água mantida a 10°C em banho termostático.

O reator foi mantido dentro de uma câmara a temperatura ambiente ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ). A Figura 5 apresenta o reator utilizado e o sistema de resfriamento, respectivamente.

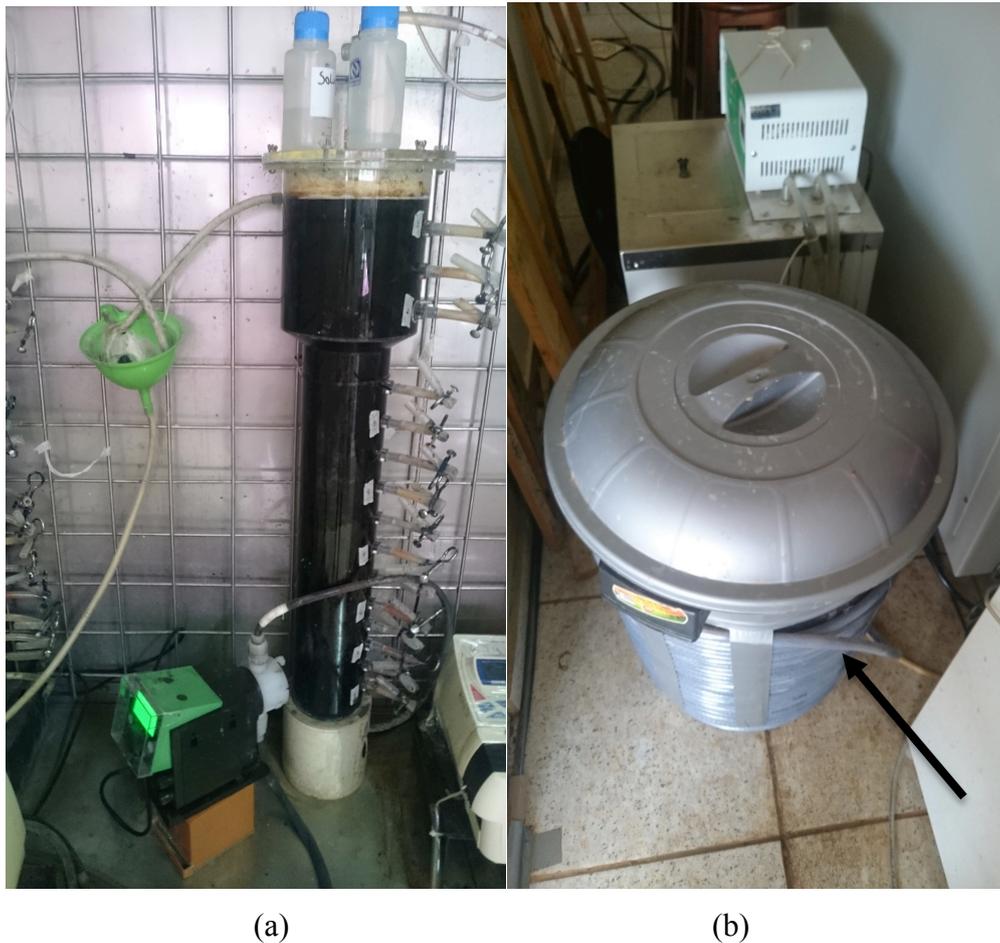


Figura 5- Configuração reator UASB

(a) Reator UASB e (b) sistema de resfriamento

Fonte: do autor

## 5. FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS

O monitoramento do sistema foi feito por meio da realização de análises de sulfato, DQO, pH, ferro, ácidos voláteis totais e alcalinidade em bicarbonato para o afluente; e análises de sulfato, sulfeto, DQO, pH, ferro, cobre, zinco, ácidos voláteis totais e alcalinidade em bicarbonato para o efluente três vezes por semana durante as três primeiras fases de operação e duas vezes por semana durante a última fase de operação do reator.

As análises de DQO, sulfato, sulfeto, pH, ferro, zinco e cobre foram realizadas de acordo com os métodos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), as análises de cobre e zinco foram realizadas utilizando o espectrômetro de absorção atômica com chama ContrAA 300 da marca Analytic Jena. As análises de alcalinidade pelo método de Ripley (RIPLEY et al., 1986), e as análises de ácidos voláteis pelo método de Dilallo e Albertson (DILALLO; ALBERTSON, 1961).

### 5.1 Análise Cinética

Ao final de cada fase operacional do reator, foi realizado uma análise de perfil cinético do mesmo, em que foram avaliados os mesmos parâmetros de rotina ao longo de 8 pontos de amostragem equidistantes.

Em relação ao ajuste cinético, o crescimento microbiano foi considerado constante, durante o período de realização dos perfis, devido ao fato dos mesmos serem realizados em curto período de tempo.

A Equação 4 apresenta o ajuste cinético proposto por Camargo et al. (2002), com a concentração residual para um modelo cinético modificado de primeira ordem. Este modelo já foi utilizado por Cubas et al (2007), Sampaio (2015) e Cunha (2015).

$$S(t) = S_f + (S_i - S_f)e^{-k_{ap}t} \quad (4)$$

em que:

t: tempo de detenção hidráulica (h);

$S_i$ : concentração inicial de substrato (mg/l);

$S_f$ : concentração residual de substrato;

$k_{ap}$ : constante cinética aparente ( $h^{-1}$ ).

## 6. RESULTADOS

O reator foi operado por 554 dias. Os resultados médios encontrados para cada um dos parâmetros analisados em cada uma das quatro fases de operação estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados médios obtidos para cada fase

| Fase | pHefluente  | Remoção de Sulfato (%) | Remoção de DQO (%) | Remoção de Ferro (%) | Sulfeto Efluente (mg/l) | Ácidos Efluente (mg/l) | Alcalinidade Efluente (mg/l como $CaCO_3$ ) |
|------|-------------|------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|---|
| I    | 6,70 ± 0,17 | 70,00 ± 7,96           | 80,83 ± 7,27       | 99,66 ± 0,39         | 91,55 ± 30,33           | 0,24 ± 0,12            | 0,11 ± 0,02                                 |
| II   | 6,58 ± 0,20 | 55,20 ± 16,94          | 71,98 ± 7,54       | 99,17 ± 0,54         | 112,73 ± 46,94          | 0,27 ± 0,09            | 0,06 ± 0,02                                 |
| III  | 6,70 ± 0,43 | 43,08 ± 14,28          | 77,45 ± 10,05      | 99,35 ± 0,49         | 137,32 ± 34,79          | 0,33 ± 0,11            | 0,10 ± 0,05                                 |
| IV   | 8,00 ± 0,24 | 51,31 ± 6,33           | 83,53 ± 6,86       | 99,48 ± 0,26         | 136,77 ± 41,48          | 0,11 ± 0,04            | 0,11 ± 0,03                                 |

Fonte: do autor

Ao longo das quatro fases de operação, o objetivo do estudo foi conseguir avaliar o impacto das alterações operacionais no desempenho do reator, para tentar estabelecer condições ótimas de operação em relação ao fim esperado, alta remoção de DQO, sulfato e metais.

Foi utilizada a ferramenta Boxplot para análise de dados, sendo possível desta forma, avaliar valores médios ao longo das fases, bem como distribuição estatística dos dados.

### 6.1 Avaliação do pH, alcalinidade e ácidos

A Figura 6 apresenta os dados do período total de operação de cada fase para o pH do reator:

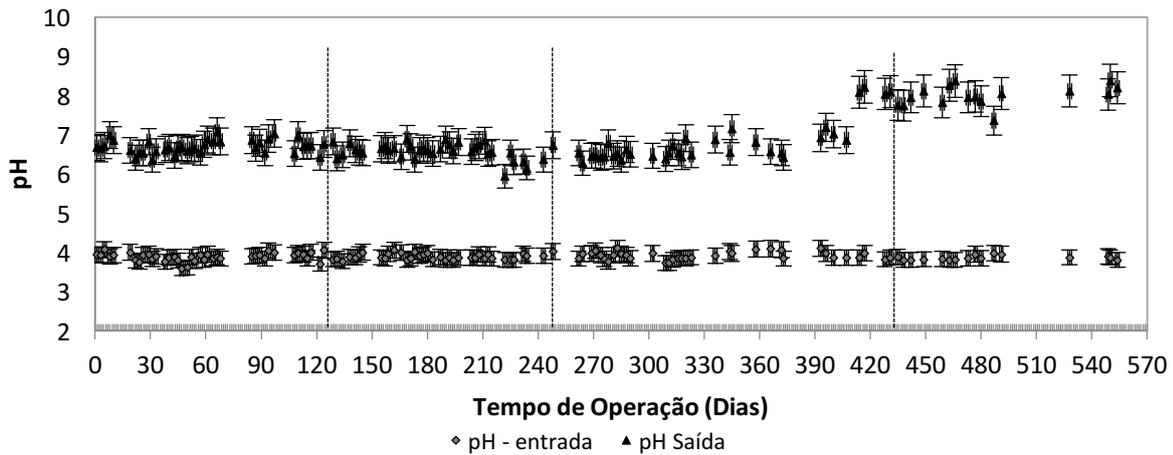


Figura 6- Dados de pH ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

E a Figura 7 apresenta os dados em Boxplot do pH de saída do reator:

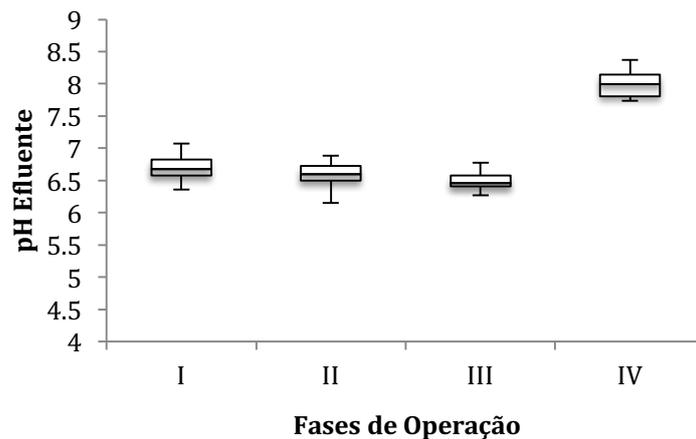


Figura 7- Dados de pH efluente ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Pode ser observado tanto pelo gráfico quanto pelos valores médios de cada fase (Tabela 3) que nas três primeiras fases de operação, o reator apresentou valores médios bem próximos, pH entre 6,58 e 6,70, mantendo certa constância. Já na última fase de operação o pH do reator aumentou de forma considerável, passando de uma média de 6,5 para 8,0.

O mesmo ocorreu para os resultados de acidez das três primeiras fases de operação do reator, que assim como o pH, também apresentaram valores médios bem próximos, e somente na última fase de operação diminuiu consideravelmente. Já os valores de alcalinidade em

bicarbonato se mantiveram em médias constantes durante as quatro fases de operação do reator (Tabela 3).

É importante ressaltar que durante todo o tempo de operação do reator, o pH de entrada foi mantido constante e igual a 4,0. Esta considerável diferença do pH efluente apresentada na última fase em relação às fases anteriores está diretamente relacionada ao aumento da concentração de ferro na alimentação do sistema. Durante as três primeiras fases de operação do reator, a concentração inicial de ferro se manteve em 100 mg/l, já na quarta fase, este valor foi dobrado para 200 mg/l.

No processo de tratamento anaeróbio, ocorre a redução do sulfato presente no meio para a forma de sulfeto. O sulfeto gerado acaba por precipitar os metais presentes no meio, e libera prótons que interagem com o bicarbonato resultante da redução do sulfato, tal interação confere neutralidade ao pH do meio.

Como já discutido anteriormente, as Equações 2 e 3 a seguir demonstram como este processo ocorre (Bekmezci et al, 2011):



A partir da Equação 2 pode-se entender o processo de redução do sulfato a sulfeto, gerando alcalinidade no sistema. Já na Equação 3, após a reação entre o sulfeto e os íons metálicos, aqui genericamente exemplificados como  $M^{2+}$ , há liberação de prótons. Desta forma, a interação entre prótons e bicarbonato acaba por conferir a neutralidade ao meio.

Com a maior disponibilidade de metais, há maior precipitação de metais e, desta forma, deslocamento da reação da redução do sulfato no sentido da geração de sulfeto, isso acaba por conferir aumento de pH no meio (Cao et al., 2009; Sheoran et al., 2010).

Os dados de alcalinidade e ácidos efluente apresentaram concordância com o explicado anteriormente, primeiro devido à acidez acompanhar a tendência de pH, indicando que não houve acúmulo de ácidos intermediários no reator. Ainda, a constância nos valores de alcalinidade em bicarbonato indica que a sua geração foi tal que neutralizou a liberação de prótons proveniente da precipitação de metais e ainda foi suficiente para aumentar o pH do meio.

Zhang e Wang (2016), utilizando um reator anaeróbio de leito fixo no tratamento da DAM com lactato como fonte de carbono, reportaram resultados de remoção de metais acima de 99% para ferro, zinco, cobre e outros metais, para uma alimentação de 463 mg/l, 118 mg/l e

76 mg/l, respectivamente. Além disso, o pH afluente do reator foi mantido em 2,8 e o pH efluente variou entre valores de 7,8 a 8,3.

Sampaio (2015) utilizando reator UASB para tratamento da DAM com soro de leite como fonte de carbono obteve pH efluente médio de 6,90 e remoção de metais cobre, ferro e zinco de 99%, para um TDH de 24 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 e concentração inicial de 100 mg/l de ferro, 20 mg/l de zinco e 5 mg/l de cobre.

Zagury et al (2006) estudaram a utilização de resíduos orgânicos como fonte de carbono para o tratamento da DAM e obtiveram os melhores resultados de remoção com a utilização de uma mistura de folhas de compostagem, resíduo avícola e lascas de madeira de carvalho silvestre, obtendo remoção de ferro de até 100% para uma concentração inicial de 1683 mg/l e pH efluente até 9.

Esses estudos deixam claro que conforme se aumenta a disponibilidade de metais no sistema, o pH de saída também aumenta, isso significa que há maior deslocamento da reação de redução do sulfato no sentido de formação de produtos, como já discutido.

Outro fator relevante em relação ao valor do pH de saída é que, para uma concentração de 100 mg/l de ferro, 20 mg/l de cobre e 5 mg/l de zinco (fases I a III), o valor médio de pH de saída obtido foi de 6,70, valor médio próximo ao obtido por Sampaio (2015) de 6,90. Além disso, o valor de pH de saída da fase IV (8,0), onde houve aumento da concentração inicial de ferro de 100 para 200 mg/l, também se mostrou dentro da faixa encontrada quando se analisam os dados obtidos por Zhang e Wang (2016), de 7,8 a 8,3.

## **6.2 Remoção de Sulfato**

Os dados de concentração e remoção de sulfato estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10 a seguir.

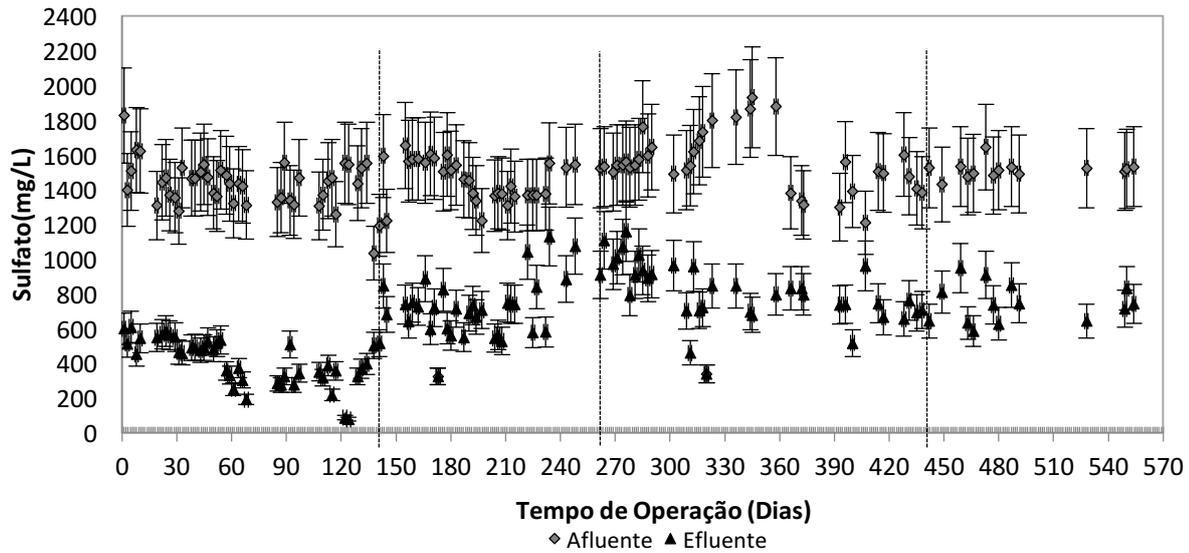


Figura 8- Dados de concentração de sulfato ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II – 122 a 243, Fase III – 243 a 428 e Fase IV – 428 a 554 dias.  
Foi considerado erro experimental de 15%.

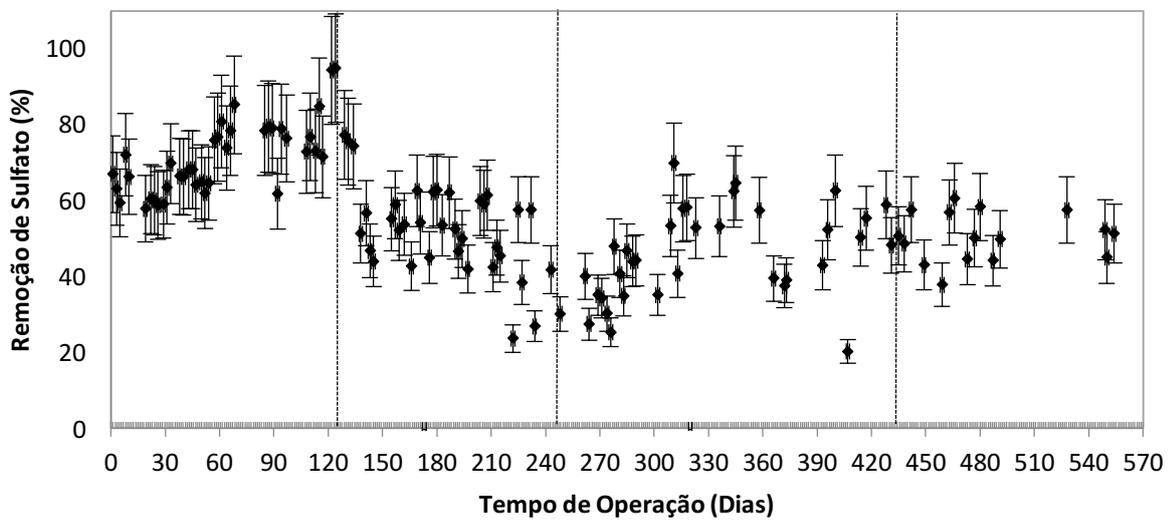


Figura 9- Dados de remoção de sulfato ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II – 122 a 243, Fase III – 243 a 428 e Fase IV – 428 a 554 dias.  
Foi considerado erro experimental de 15%.

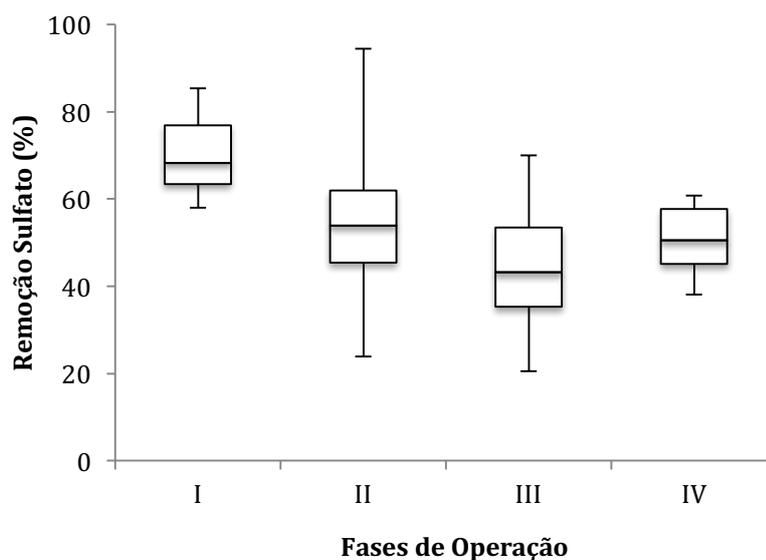


Figura 10- Dados de remoção de sulfato ao longo das fases de operação em Boxplot  
Fonte: do autor

Em relação a remoção de sulfato, nota-se que na primeira fase de operação, o sistema apresentou remoção média de 70%, que não foi mantida na segunda fase de operação, em que a remoção média passou a ser de 55%. As duas fases em questão apresentaram TDH de 16 horas, porém, a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  foi alterada de 1,0 para 0,8 da primeira para a segunda fase de operação.

Na terceira fase a remoção de sulfato continuou decrescendo, chegando ao valor médio de 43%. Nesta fase, foi mantida a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 0,8, porém o TDH passou de 16 para 24 horas. Finalmente, na última fase de operação do reator obteve-se um resultado médio de remoção de 51%, valor acima do obtido na fase anterior. O TDH foi mantido em 24 horas e relação  $DQO/SO_4^{2-}$  em 0,8, mas dobrou-se a concentração inicial de ferro, que para as fases I a III foi mantido em 100 mg/l e na quarta fase passou a ser de 200 mg/l.

Nota-se que a diminuição da relação  $DQO/SO_4^{2-}$ , acabou por gerar impacto negativo ao sistema, aqui traduzido em menores taxas de remoção de sulfato e menor estabilidade do reator, como pode ser visto pela variação de amplitude do box referente à fase II. Isso indica que a menor disponibilidade de matéria orgânica acabou por desfavorecer as bactérias redutoras de sulfato (BRS) na competição com bactérias fermentativas e arqueas metanogênicas pela fonte de carbono, que nesta fase passou a estar disponível em menores quantidades (Shahinkaya et al, 2010).

Ainda segundo Shahinkaya et al. (2010), em seu estudo de tratamento anaeróbio de DAM real com etanol como fonte de carbono, ao passar a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,67 para 0,85 houve aumento nos resultados de remoção de sulfato de 70 para 90%.

Este fenômeno também foi apontado por Cunha (2015), que esclareceu que a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 se mostrou favorável para remoção de sulfato em sistemas anaeróbios sulfetogênicos com concentrações iniciais de sulfato acima de 500 mg/l.

Outro fator que pode interferir na remoção de sulfato é o TDH. Oyekola (2010) realizou estudos sobre tratamento da DAM com lactato como fonte de carbono e pontuou o fato de que o aumento do TDH gerou aumento de remoção de sulfato, neste caso em específico, quando o TDH foi alterado de 12 para 24 horas, a remoção de sulfato passou de 50 para 86%.

Shahinkaya et al. (2010), no tratamento da DAM com etanol como fonte de carbono, também obtiveram diminuição de remoção de sulfato de 95 para 80% quando o TDH foi reduzido de 16 para 12 horas.

O reator usado no presente estudo foi operado por período prévio de um ano, com TDH mantido em 24 horas e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0. Já na primeira fase deste trabalho, o TDH do reator foi reduzido para 16 horas seguido pela segunda fase de operação em que a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> passou de 1,0 para 0,8. Ambas as alterações podem ter sido severas para o sistema, e mesmo o tempo de 120 dias de duração de cada fase não foi suficiente para favorecimento das BRS, assim as duas alterações operacionais impostas na sequência geraram a desestabilização do sistema.

No presente estudo, o aumento do TDH de 16 para 24 horas da fase II para a fase III não gerou incremento imediato na remoção de sulfato, uma vez que a terceira fase de operação do reator (TDH de 24 horas) foi a que demonstrou menores resultados de remoção. Porém, uma vez que este aumento de TDH foi associado ao aumento também da concentração de ferro de 100 para 200 mg/l (fase IV), o reator apresentou remoção de sulfato acima de 50%, valor 8 pontos percentuais acima do que o apresentado na terceira fase de operação.

Como já discutido no tópico 6.1, a maior concentração de metais leva ao deslocamento da reação entre o sulfeto gerado e os íons presentes no meio no sentido da formação de produtos, por consequência, há também deslocamento da redução de sulfato no sentido da geração de sulfeto, o que acaba por auxiliar na sua remoção.

Ainda, se torna importante ressaltar, o fato de que a maior disponibilidade de metais pode acabar por retirar o sulfeto gerado do meio, diminuindo sua concentração, o que vem a reduzir seu impacto inibitório tanto para as arqueas metanogênicas quanto para as bactérias redutoras de sulfato, o que também se traduz em maiores médias de remoção de sulfato na fase.

Cunha (2015) também obteve o mesmo comportamento em reator UASB tratando DAM com etanol como fonte de carbono, onde após a adição de metais, a remoção de sulfato aumentou em 16 pontos percentuais. Sampaio (2015) relata que após inserir metais no reator passou a obter remoções de sulfato 8 pontos percentuais maiores do que na fase anterior.

### 6.3 Remoção de DQO

Os dados de concentração e remoção de DQO estão apresentados nas Figuras 11, 12 e 13 a seguir.

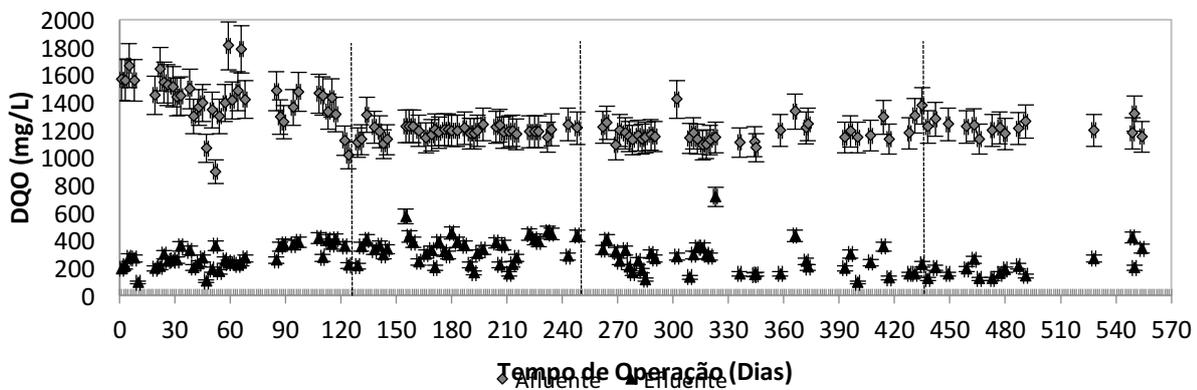


Figura 11- Dados de concentração de DQO ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II - 122 a 243, Fase III -243 a 428 e Fase IV - 428 a 554 dias.

Foi considerado erro experimental de 9,6%.

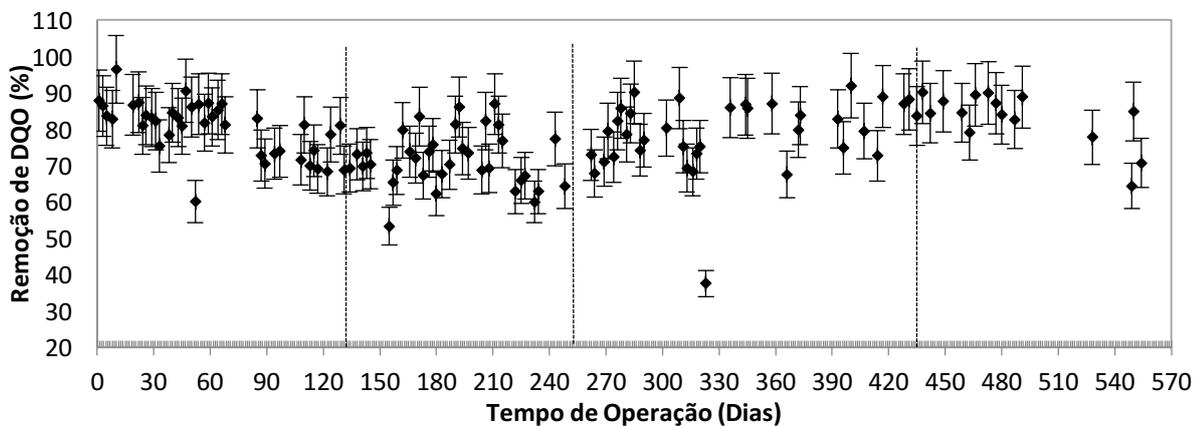


Figura 12- Dados de remoção de DQO ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II - 122 a 243, Fase III -243 a 428 e Fase IV - 428 a 554 dias.

Foi considerado erro experimental de 9,6%.

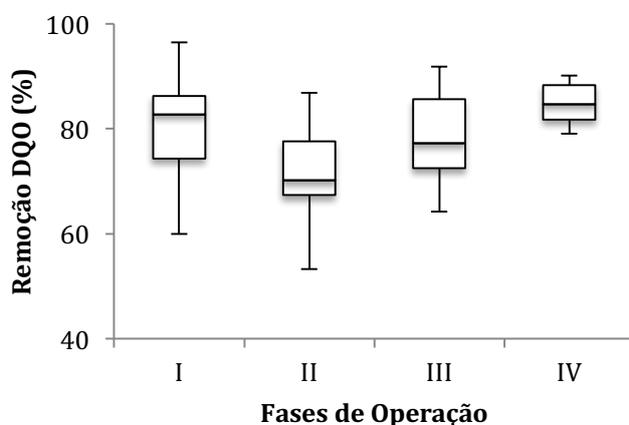


Figura 13- Dados de remoção de DQO ao longo das fases de operação em Boxplot  
Fonte: do autor

Um aspecto importante de ser considerado é o fato de que, quando a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  foi alterada de 1,0 (fase I) para 0,8 (fase II), a remoção de DQO decaiu menos do que a remoção de sulfato. Ainda, quando o TDH foi alterado de 16 para 24 horas (fase III) e aumentou-se a concentração inicial de ferro do sistema de 100 para 200 mg/l (fase IV), a eficiência de remoção de DQO foi recuperada mais rapidamente do que a eficiência de remoção de sulfato.

Esse fato pode vir a indicar que as alterações impostas ao longo das fases de operação do reator impactaram diretamente na competição entre as arqueas metanogênicas, bactérias fermentativas e bactérias redutoras de sulfato, que levaram ao maior impacto na remoção de sulfato, porém mais rápida recuperação de eficiência de remoção de DQO.

Ainda em relação à competição entre microrganismos, pode ser que, na quarta fase de operação, com maior disponibilidade de metais e então a ocorrência de maior retirada de sulfeto acumulado no meio, a inibição dos microrganismos pelo sulfeto tenha diminuído, e isto pode ter resultado em um impacto de inibição menor para as arqueas metanogênicas do que para as bactérias redutoras de sulfato. Segundo Paulo, Stams e Souza (2015) para pHs entre 8 e 12, a forma de sulfeto que prevalece no sistema impacta mais na atividade das BRS do que na atividade das arqueas metanogênicas.

Esta hipótese do impacto das alterações de parâmetros na competição entre os microrganismos foi discutida também por Shahinkaya et al. (2010), tratando DAM real com etanol como fonte de carbono em um reator anaeróbico sulfetogênico, uma vez que ao passarem de uma relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 0,67 para 0,85, a remoção de sulfato aumentou de 70% para

90%, porém a remoção de DQO não foi alterada. Já ao diminuir o TDH do reator de 16 para 12 horas, a remoção de DQO passou de 95 para 80%.

Rodriguez et al (2012) apontam que a relação estequiométrica de 0,67 é definida pela completa oxidação de matéria orgânica na reação de remoção de sulfato. Ou seja, essa é a condição estequiométrica ótima para a redução de sulfato. Ainda, Shahinkaya et al. (2010) destacam que a menor disponibilidade de matéria orgânica imposta ao sistema (menores relações DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), pode desfavorecer as BRS na competição com bactérias fermentativas e arqueas metanogênicas pela fonte de carbono.

Jiménez-Rodríguez et al. (2010) avaliaram a utilização de soro de queijo como fonte de carbono em reator anaeróbio de leito fixo para o tratamento de DAM e obtiveram uma remoção de DQO de 55,4% para relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,5.

Rodriguez et al. (2012), utilizando um reator UASB para tratamento da DAM com etanol como fonte de carbono e concentração inicial de sulfato de 350 mg/l, obtiveram resultados de remoção de DQO de 67,4% para relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0 e taxas de remoção de 51,4% para relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,67.

Cunha (2015) utilizando um reator UASB para o tratamento da DAM com etanol como fonte de carbono e concentração inicial de sulfato de 500 mg/l, obteve resultados de remoção de DQO de até 94%, para TDH de 16 horas e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0, em uma condição em que havia adição inicial de ferro de 100 mg/l e adição inicial de zinco de 20 mg/l ao meio.

Pelos dados apresentados por estes estudos, nota-se uma tendência de maior remoção de DQO associada a maiores TDHs. Em relação à relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, também foi observado que a diminuição da relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> acabou por gerar impactos negativos ao sistema.

#### **6.4 Remoção de Ferro**

Os dados de remoção de ferro estão apresentados nas Figuras 14 e 15:

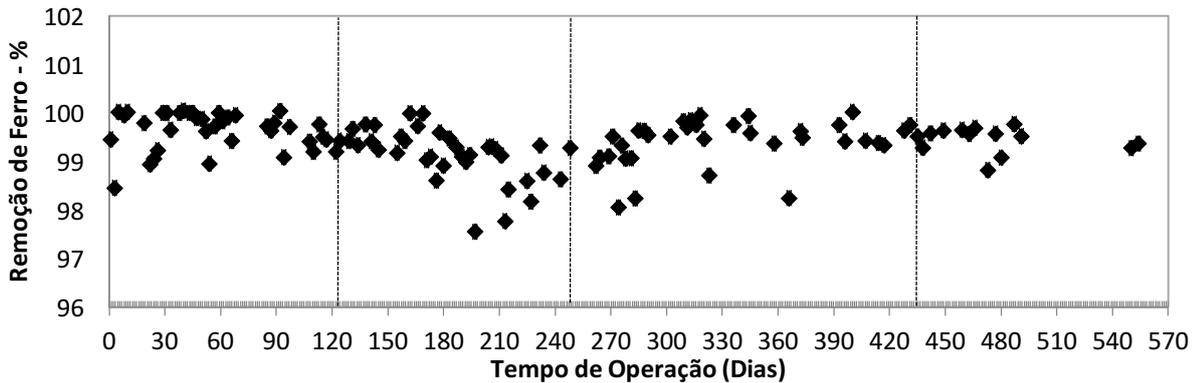


Figura 14- Dados de remoção de ferro ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II - 122 a 243, Fase III - 243 a 428 e Fase IV - 428 a 554 dias.

Não foi considerado erro experimental devido à proximidade dos resultados durante todo o período de operação.

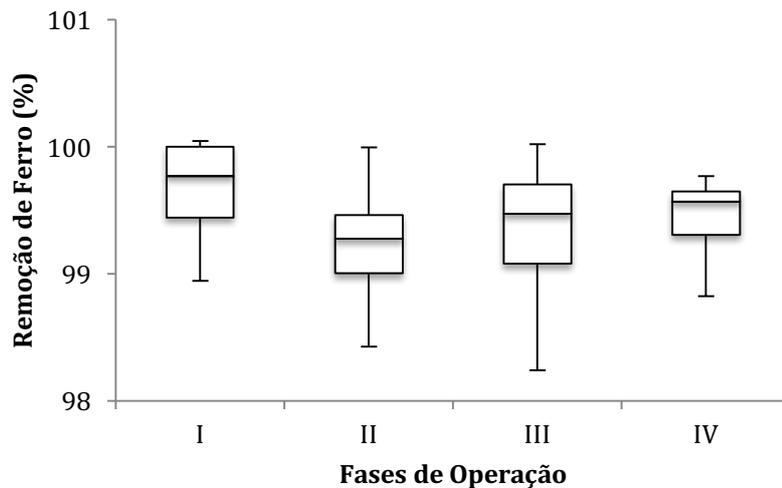


Figura 15- Dados da remoção de ferro ao longo das fases de operação em Boxplot

Fonte: do autor

A remoção de ferro se manteve dentro de uma faixa média de remoção acima de 99% durante as quatro fases de operação do reator. Também pode ser notado que a quarta fase de operação apresentou a menor variação de dados dentre todo o período de operação do reator.

Como já citado anteriormente, os íons metálicos presentes no meio se associam com o sulfeto gerado na redução do sulfato e formam precipitados, com isso, as concentrações de metais e sulfeto no sistema tendem a cair (JONG; PERRY, 2003).

A remoção de sulfato indica estar diretamente relacionada com a concentração de metais presentes no meio, uma vez que após a adição de metais na alimentação do reator, a remoção

de sulfato passou de um valor de 43% para 51%. Sampaio (2015) indica a mesma tendência, com a adição de metais ao seu sistema, passou de taxas de remoção de 63% para 71%.

Isso se dá pelo deslocamento da reação de redução de sulfato para formação de sulfeto e bicarbonato, provocada pela maior disponibilidade de metais, que causa maior consumo de sulfeto e conseqüente maior redução de sulfato, como já discutido anteriormente, através da equação 2.

Outro fator importante, é a influencia do pH do meio na remoção de metais. Jiménez-Rodríguez et al. (2009), estudaram o impacto da variação de pH (3,5 – 5,5) na remoção de ferro, cobre, zinco e alumínio em reator anaeróbico no tratamento da DAM, utilizando soro de queijo como fonte de carbono. Neste estudo ficou claro que o melhor resultado de remoção de metais foi obtido quando o pH foi mantido em 5,5 o que levou a remoções de ferro de 91,3%.

Neste estudo, o pH de entrada do reator foi mantido em 4,0 durante todo o período de operação, e o pH efluente apresentou valor médio mínimo de 6,58, o que indica que o pH não foi fator limitante para a precipitação dos íons metálicos na forma de metais sulfetados, o que se confirma pelas altas taxas de remoção de ferro em todas as fases de operação e pela faixa ótima de pH para a precipitação do ferro, apresentada pela Figura 1, que indica que o pH ótimo para a precipitação do ferro se encontra na faixa de 5,0 a 7,0.

Zhang e Wang (2016), utilizando um reator anaeróbico de leito fixo no tratamento da DAM com lactato como fonte de carbono, obtiveram taxas de remoção de ferro de até 99% para uma concentração inicial de 473 mg/l e pH inicial de 2,8.

Sampaio (2015) obteve valores de remoção de ferro também na faixa de 99% para uma concentração inicial de 100 mg/l e pH de entrada de 4,0.

Choudhary e Sheoran (2012), avaliando a utilização de reatores anaeróbios sulfetogênicos para o tratamento da DAM, utilizando esterco de cabra como fonte de carbono obtiveram valores de remoção de ferro acima de 99% para pH de entrada de 2,7 e concentração inicial de ferro de 188,9 mg/l.

Xingyu et al. (2013), utilizando de reator anaeróbico sulfetogênico no tratamento da DAM, utilizando lodos ativados proveniente da estação de tratamento de efluentes local como fonte de carbono, obtiveram 97,83% de remoção de ferro para uma concentração inicial de 200 mg/l.

Deste modo, observa-se que as taxas de remoção de ferro obtidas no presente estudo se mostraram dentro das mesmas faixas obtidas pelos estudos citados anteriormente.

## 6.5 Remoção de Cobre e Zinco

Os dados de remoção de cobre e zinco estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18.

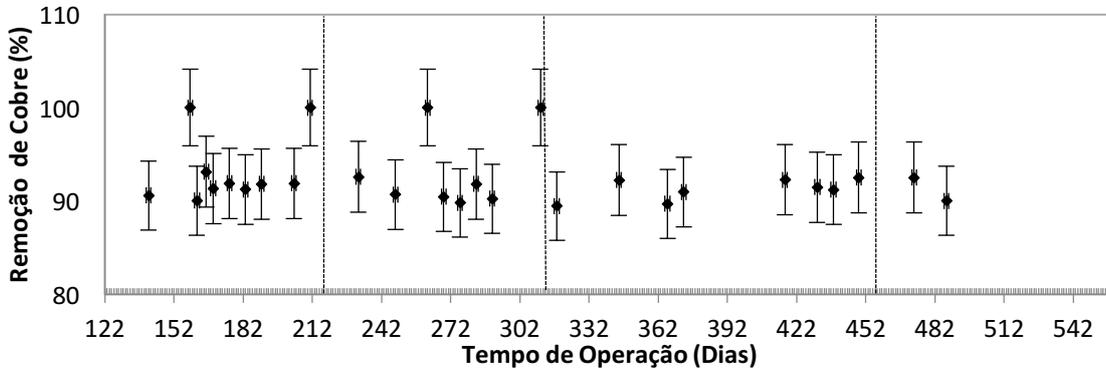


Figura 16- Dados de remoção de cobre ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase II – 122 a 243, Fase III – 243 a 428 e Fase IV – 428 a 554 dias.

Foi considerado erro experimental de 4,1%.

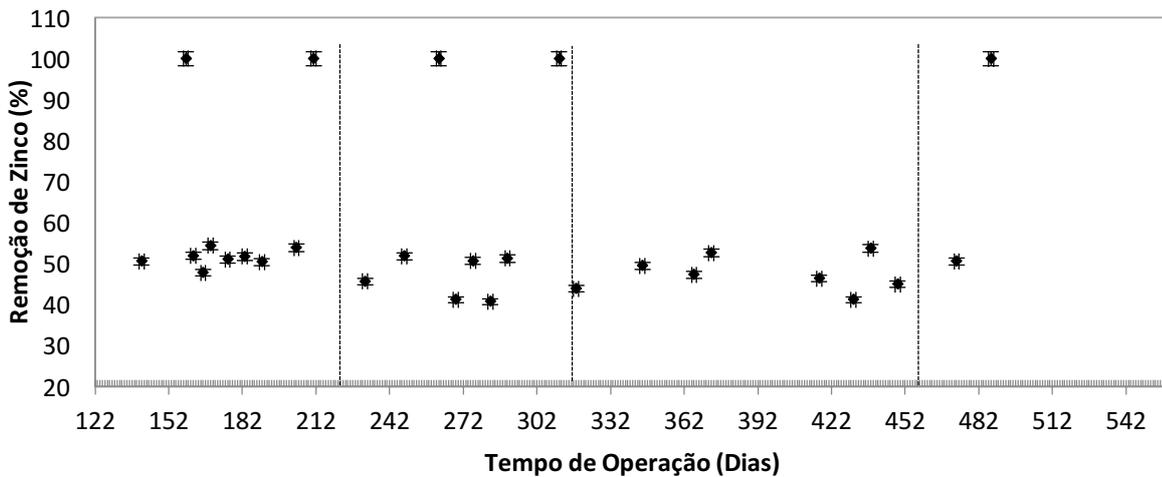


Figura 17- Dados de remoção de zinco ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase II – 122 a 243, Fase III – 243 a 428 e Fase IV – 428 a 554 dias.

Foi considerado erro experimental de 1,7%.

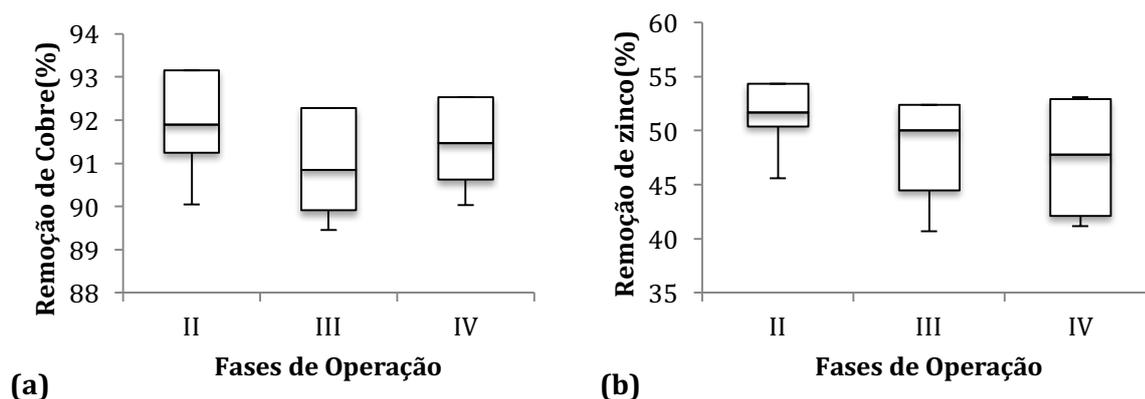


Figura 18- Dados de remoção de metais ao longo das fases de operação em Boxplot  
(a) cobre e (b) zinco

Fonte: do autor

Não foi possível efetuar análises de cobre e zinco durante a primeira fase de operação do reator, mesmo já havendo adição destes metais no meio de alimentação. Desta forma, os dados de remoção são apresentados para as Fases II a IV.

Nota-se que os resultados de remoção de cobre se mantiveram entre 91,5 e 93,1%, já os dados de remoção de zinco apresentaram valores inferiores, variando entre 47,1 a 59,7%.

Xingyu et al (2013) estudaram a utilização de reator anaeróbico sulfetogênico no tratamento da DAM, utilizando lodos ativados proveniente da estação de tratamento de efluentes local como fonte de carbono, encontrando valores de 60,95% de remoção de cobre.

Jiménez-Rodríguez et al. (2009) utilizando reator semi-contínuo no tratamento da DAM com soro de leite como fonte de carbono, chegou a remoção de 96,1% de cobre e 79% para zinco.

Segundo os valores ótimos de pH para a precipitação de sulfetos metálicos (Figura 3), o fato da menor ocorrência de remoção de zinco se torna coerente, visto que, sua remoção se dá de forma mais efetiva em pHs mais baixos, entre 3-4, como o pH efluente de todas as fases de operação se manteve acima de 6,58, a precipitação de tal metal foi dificultada, apresentando faixas de remoção mais baixas que a remoção de cobre para todas as fases de operação. Já para o cobre, a faixa de pH ótimo apresentado para a precipitação do mesmo apresenta valor ainda mais baixo do que para o zinco, sendo ela de 0 – 2, porém, conforme discutido por Sampaio (2015), o cobre é um metal cuja precipitação é difícil de ser monitorada, visto que o mesmo pode interagir com o sulfeto gerando vários tipos de compostos, tais como bissulfetos, sulfuretos e polissulfuretos complexos.

Nota-se que as médias de remoção foram apresentando maiores variações de dados ao longo das fases, isso pode ser devido aos impactos gerados pela variação da relação  $DQO/SO_4^{2-}$

na segunda fase de operação do reator, e também pelo longo tempo de operação do mesmo, totalizando 920 dias desde o início da sua operação. As médias de remoção de cobre se mostraram dentro do obtido por outros estudos, porém a média de remoção de zinco só se mostrou próxima dos valores encontrados por Jiménez-Rodríguez et al. (2009), que também utilizou soro de leite como fonte de carbono.

Uma vez que para outros autores, utilizando outras fontes de carbono como etanol e lodos ativados, por exemplo, as médias de remoção de zinco se mostraram acima das médias obtidas para o soro, pode ser possível que o soro de leite como fonte de carbono possa ter interferido na remoção de metais, gerando menores taxas de remoção de zinco no sistema.

### 6.6 Concentração de Sulfeto

Os dados de concentração de sulfeto estão apresentados nas Figuras 19 e 20.

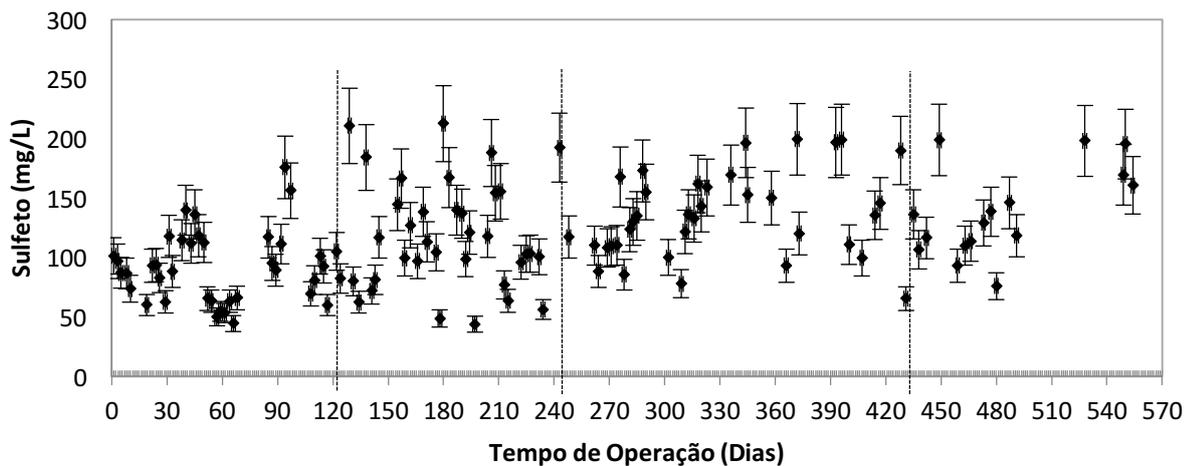


Figura 19- Dados de concentração de sulfeto ao longo das fases de operação.

Fonte: do autor

Sendo: Fase I: 0 a 122, Fase II – 122 a 243, Fase III – 243 a 428 e Fase IV – 428 a 554 dias.

Foi considerado erro experimental de 15%.

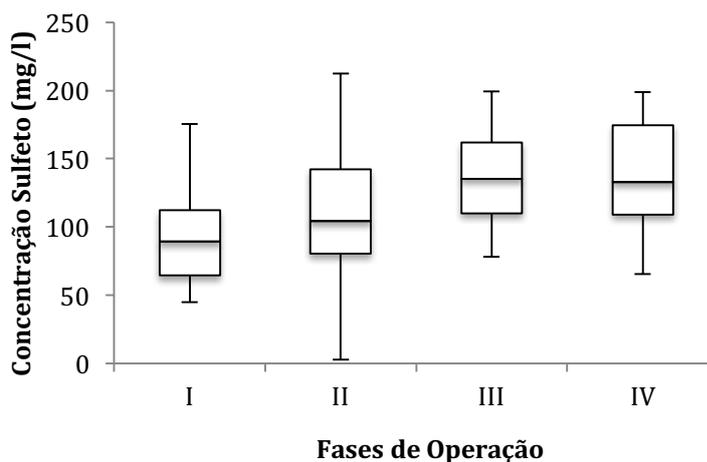


Figura 20- Dados de concentração de sulfeto ao longo das fases de operação em Boxplot

Fonte: do autor

Assim como ficou claro para o ferro, para a concentração média de sulfeto, todas as fases de operação apresentaram resultados dentro uma mesma faixa de concentração. Como a remoção de metais e a concentração de sulfeto estão diretamente relacionados, visto que a remoção de sulfeto se dá pela presença de íons metálicos no meio, essa mesma tendência entre a remoção de ferro e concentração de sulfeto mostra coerência dos resultados obtidos com as hipóteses discutidas ao longo deste estudo.

É importante notar também, que as três primeiras fases de operação resultaram em pHs efluentes praticamente iguais, em torno de 6,7, já na quarta fase de operação, o pH de saída passou a 8,0. Isso está diretamente relacionado com o aumento da concentração de ferro no sistema, que levou ao maior consumo de sulfato e maior geração de bicarbonato. Esse pH mais alto também influencia a geração de sulfetos metálicos na forma de precipitados, visto que a faixa de pH para o ferro na forma solúvel se dá próximo a 7, assim como a forma dissociada do sulfeto, que se liga com o íon metálico na forma solúvel.

É possível de se observar que os dados que apresentam maiores variações dentre todos os dados coletados no estudo são os referentes à concentração de sulfeto. Isso pode estar relacionado ao método de análise adotado, uma vez que o sulfeto, sendo muito volátil e apresentando contato com o ar mesmo que por um curto período de tempo antes de ser estabilizado em acetato de zinco, pode acabar gerando perdas que influenciam nas análises.

Porém, nota-se também que a maior variação dos dados ocorreu na segunda fase de operação do reator, que como já discutido anteriormente, pode estar relacionado ao fato desta

ser a fase de maior impacto ao sistema como um todo, com TDH de 16 horas e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8, assim, a estabilidade do sistema foi mais comprometida.

### 6.7 Cinética de Remoção de Sulfato

Foram realizados perfis de operação ao final de cada fase de operação do reator. Cada perfil resultou em um ajuste cinético de primeira ordem, realizado através do Software Origin 8.0, seguindo a Equação de ajuste descrita pela Eq. 4.

A Figura 21 apresenta o comportamento de remoção de sulfato no perfil realizado ao final de cada fase de operação.

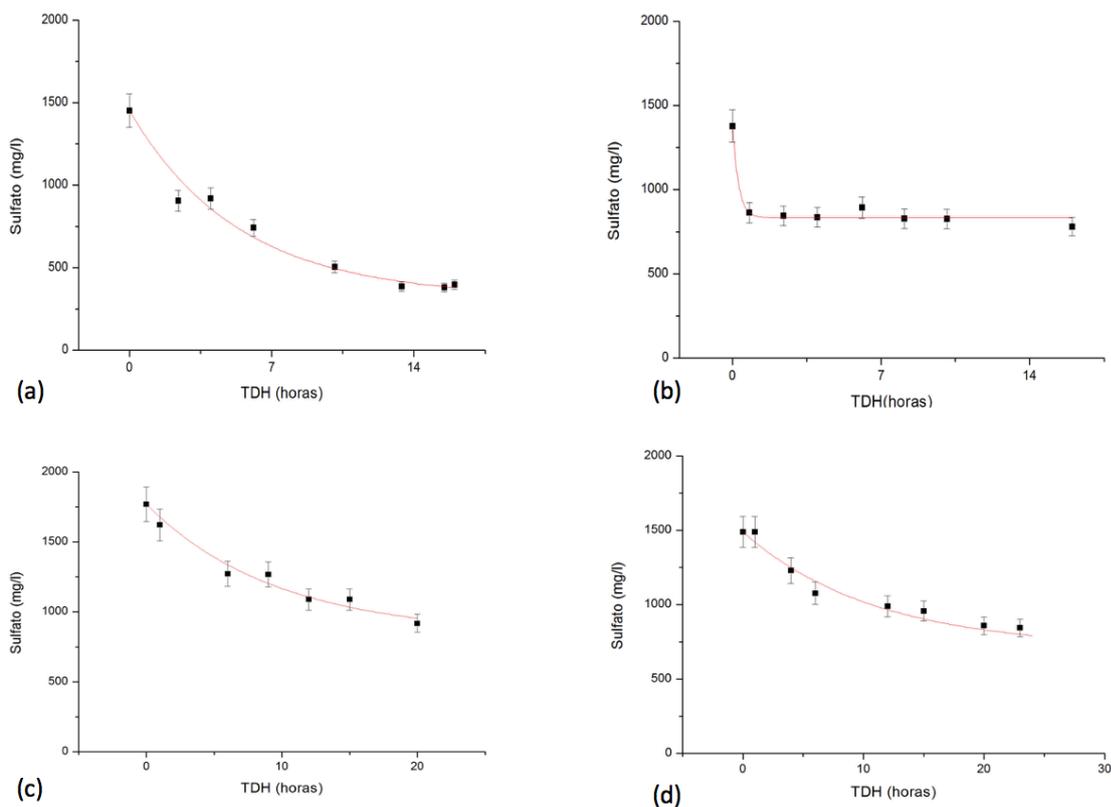


Figura 21- Comportamento cinético da concentração de sulfato ao longo do comprimento do reator

(a) perfil I, (b) perfil II, (c) perfil III e (d) perfil IV.

Fonte: do autor.

A Tabela 4 a seguir apresenta os dados obtidos para cada fase em termos de Sulfato residual ( $S_f$ ), constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ) e ajuste da equação ( $R^2$ ).

Tabela 4- Parâmetros de Ajuste Cinético.

| Fase | $S_f$ (mg/l)  | $k_{ap}$ ( $h^{-1}$ ) | $R^2$ |
|------|---------------|-----------------------|-------|
| I    | 323,30±49,52  | 0,19±0,03             | 0,96  |
| II   | 833,15±13,51  | 3,58±1,47             | 0,95  |
| III  | 838,57±112,11 | 0,10±0,03             | 0,96  |
| IV   | 706,06±85,49  | 0,09±0,02             | 0,95  |

Fonte: do autor.

Nota-se, pelos dados apresentados, que os ajustes obtidos para todas as fases de operação foram satisfatórios. Ainda, é possível observar que as constantes cinéticas resultaram em valores próximos, entre 0,1 e 0,2 ( $h^{-1}$ ), exceto pela fase 2 em que o resultado obtido foi de 3,57 ( $h^{-1}$ ). Nesta fase, o reator foi operado com TDH de 16 horas e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0,8, em geral, essa condição foi considerada como sendo a mais severa para o sistema como um todo, como já discutido anteriormente, porém, neste caso, foi a fase que apresentou maior constante cinética, ou seja, o consumo de sulfato ocorreu de forma muito mais rápida do que nas fases anteriores, porém um dos maiores valores de sulfato residual também foi obtido nesta fase, que foi de 833,15 mg/l.

Isso indica que o consumo de sulfato ocorreu de forma rápida, porém com pouca eficiência, essa baixa conversão de sulfato já foi discutida no tópico 6.2, e está relacionada à severidade dos parâmetros de operação em relação ao sistema como um todo e às bactérias redutoras de sulfato.

Sampaio (2015) em sua última fase de operação, com TDH de 24 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0, 100 mg/l de ferro, 20 mg/l de zinco e 5 mg/l de cobre, obteve uma constante cinética de 0,467 ( $h^{-1}$ ).

Na primeira fase de operação do presente estudo, com TDH de 16 horas, relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 1,0, 100 mg/l de ferro, 20 mg/l de zinco e 5 mg/l de cobre, foi obtida uma constante cinética de 0,19 ( $h^{-1}$ ), pouco menos da metade do valor obtido por Sampaio (2015), o que indica que a diminuição do TDH levou à redução do tempo de consumo do sulfato. Já o comportamento oposto foi observado por Cunha (2015), em que diminuindo o TDH de 24 para 16 horas, passou de uma constante cinética de 0,61 para 1,90 ( $h^{-1}$ ).

Os menores valores de constante cinética nas duas últimas fases de operação indicam o impacto que a segunda fase acabou causando no sistema, que como já discutido ao longo deste

estudo, acabou por ser tal que o sistema conseguiu se recuperar, mas não voltar aos mesmos valores de remoção de sulfato obtidos na primeira fase.

A comparação com outros trabalhos da literatura fica difícil de ser realizada devido às diferentes condições operacionais impostas, principalmente relacionadas ao inóculo, tipo de reator e fonte de carbono empregados.

## 7. CONCLUSÃO

Fica claro a partir dos resultados obtidos no presente estudo, que cada parâmetro de operação do reator influencia no sistema biológico utilizado para o tratamento da DAM. Neste caso, a redução de TDH juntamente com a redução da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  acabaram por ser desfavoráveis à ação das bactérias redutoras de sulfato, levando a menores remoções de sulfato, porém como a competição por matéria orgânica ainda existia, a remoção de DQO se manteve dentro de faixas mais estáveis, decaindo pouco na segunda fase de operação, mas com rápida recuperação ao longo das fases seguintes. O pH, ácidos intermediários, remoção de ferro, concentração de sulfeto e alcalinidade em bicarbonato se mantiveram dentro de faixas estáveis de resultados.

Com o aumento da concentração de ferro no sistema, passando de uma situação inicial de 100 mg/l para 200 mg/l (fase IV), pode-se notar que a remoção de sulfato passou a aumentar novamente, a remoção de ferro e a concentração de sulfeto mantiveram o mesmo padrão, mesmo com o dobro de concentração inicial de ferro, a remoção média de DQO se manteve dentro de uma mesma faixa ao longo do tempo de operação. Outro fator importante, foi o aumento do pH do meio, o que indica claramente o deslocamento da reação de redução de sulfato no sentido de formação de produto, causada pela maior concentração inicial de ferro e diminuição do efeito inibitório de sulfeto no meio.

Nota-se ainda, que mesmo com o aumento do TDH na fase III e posterior aumento de concentração inicial de ferro na fase IV, o sistema não retornou aos valores iniciais de remoção de sulfato, apesar de ter apresentado evolução, isso pode ter sido ocasionado por não haver tempo suficiente para a esperada estabilização do sistema ou até mesmo em decorrência do longo período total de operação do reator, que já vinha de um período prévio de um ano de operação para um total de mais 554 dias de operação no presente estudo, somando cerca de 920 dias de operação.

Os resultados obtidos para a remoção de ferro se mantiveram na faixa de 99%, de cobre entre 91 e 93% e zinco entre 47 e 59%. Os valores de remoção de zinco encontrados foram menores do que os relatados por outros autores, enquanto que os de remoção de ferro e cobre se mostram mais próximos de valores encontrados em outros estudos. Esse menor rendimento também pode estar relacionado ao pH de saída do sistema, aos impactos causados pelas alterações de parâmetros de operação ao longo das fases e o grande tempo de operação do reator no total.

O ajuste cinético do consumo de sulfato se mostrou satisfatório para todas as fases de operação. Foi possível notar que na fase II, a constante cinética obtida foi muito maior do que nas outras fases, o que indica consumo mais rápido do substrato, porém, sendo a segunda fase de operação a mais severa para o sistema como foi discutido, esse dado indica que o sulfato foi rapidamente consumido, porém de forma ineficiente. Já os dados de constante cinética obtidos nas duas últimas fases de operação foram menores, indicando o impacto gerado pela segunda fase ao sistema como um todo.

Como sugestão para trabalhos futuros, é recomendável o aumento da concentração inicial de ferro no sistema, para entender se o efeito continuará sendo positivo e ainda, o aumento da concentração inicial do cobre e zinco. Ainda, é recomendável a utilização de soro de leite proveniente do efluente de alguma indústria de laticínios, para que se entenda se os resultados continuarão apresentando as mesmas tendências encontradas neste estudo.

## REFERÊNCIAS

- AKCIL, A; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 22th ed. New York. 2012.
- 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.
- CAO, J.; ZHANG, g.; MAO, Z.; FANG, Z.; YANG, C. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 289 – 295, 2009.
- CARVALHO, G. R.A indústria de laticínios no Brasil: passado, presente e futuro. **AGRIS**, 2010. Disponível em: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=BR20101870411>.
- CERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Volume 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- CHRISTENSEN, B.; LAAKE, M.; LIEN, T. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; Results from a bench scale experiment. **Water Research**, v. 30, n. 7, p. 1617-1624. 1996.
- CHOUDHARY, R. P.; SHEORAN, A. S. Performance of a single substrate in sulphate reducing bioreactor for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 29 – 35, 2012.
- COSTA, M. C.; SANTOS, E. S.; BARROS, R. J.; PIRES, C.; MARTINS, M. Winewastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. **Chemosphere**, v. 75, p. 831-836. 2009.
- CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, A.D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. (2001). Influence of the 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.
- CUNHA, M. P. **Tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB)**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Alfenas, Unifal-MG, Poços de Caldas, 2015.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. R. *Volatile Acids by Direct Titration*. **Journal Pollution Control Federation** .v. 23, n. 4, p. 356-365, 1961.

GOVID, R.; KUMAR, U.; PULIGADDA, R.; ANTIA, J.; TABAK, H. Biorecovery of metals from acid mine drainage. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 7** (Eds: D.W. Tedder, F.G. Pohland), Plenum Press, New York (USA), 1997, 91–101.

HAMMACK, R.W.; DVORAK, D. H.; EDENBORN, H. M. Bench scale test to selectively recover metals from metal mine drainage using biogenic H<sub>2</sub>S, **in Proc. 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage**, Pittsburgh, PA(USA), April 24–29, 1994, 214–222.

JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A. M.; DURÁN-BARRANTES, M. M.; BORJAS, R.; SÁNCHEZ, E. Latin Biological sulphate removal in acid mine drainage using anaerobic fixed bed reactors with cheese whey as carbon source. **American Applied Research**, v. 40, p. 329-335. 2010.

JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A.M.; DURAN-BARRANTES, M.M.; BORJA R., SÁNCHEZ, R.; COLMENAREJO, M.F.; RAPOSO, F. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluent anaerobic treatment: Effect of pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 759-765, 2009.

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

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, v. 338, p. 3-14, 2005.

JONG, T.; PARRY, D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. **Water Research**, v. 37, p. 3379-3389, 2003.

JONG, T.; PARRY, D. L. Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. **Water Research**, v. 40, p. 2561-2571. 2006.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 452-463. 2007.

LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. **Hydrometallurgy**, v. 77, p. 97–102, 2005.

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

PAULO, L. M.; STAMS, A. J. M.; SOUZA, D. Z. Methanogens, sulphate and heavy metals: a complex system. **Environmental Science Biotechnology**, v.14, p. 537 - 553. 2015.

POINAPEN, J.; WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A. Biological sulfate reduction with primary sewage sludge in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor – Part 1: Feasibility study. **Water SA**, v. 35, n. 5. 2009.

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

RODRIGUEZ, R. P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. 2010. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2010.

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

SAHINKAYA, E.; GUNES, F. M.; UCAR, D.; KAKSONEN, A. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 683-689. 2011.

SAMPAIO, G. F. **Tratamento de água residuária ácida proveniente de mina utilizando soro de leite como doador de elétrons**. 2015. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Unifal-MG, Poços de Caldas, 2015.

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

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

SMITHERS, G. W. Whey and whey proteins – from ‘gutter-to-gold’. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 695-704. 2008.

TABAK, H. H.; SCHARP, R.; BURCKLE, J.; KAWAHARA, F. K.; GOVIND, R. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle, **Biodegradation** 2003, 14, 423–436.

XINGYU, L.; GANG, Z.; XIAOQIANG, W.; LAICHANG, Z.; JIANKANG, W.; RENMAN, R.; DIANZUO, W. A novel low pH sulphidogenic bioreactor using activated sludge as carbon source to treat acid mine drainage (AMD) and recovery metal sulfides: Pilot scale study. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 51-55. 2013.

ZAGURY, G. J.; KULNIEKS, V. I.; NECULITA, C. M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. **Chemosphere**, v. 64, p. 944-954. 2006.

ZHANG, M.; WANG, H. Preparation of immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) granules for effective bioremediation of acid mine drainage and bacterial community analysis. **Minerals engineering**, v. 92, p. 63- 71. 2016.