

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUIZ FRANCISCO FERNANDES PEREIRA

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE DRENAGEM ÁCIDA SINTÉTICA  
DE MINA EM REATOR UASB: AVALIAÇÃO DE FONTES DE  
CARBONO E CARGAS DE SULFATO**

Poços de Caldas/MG.

2017

LUIZ FRANCISCO FERNANDES PEREIRA

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE DRENAGEM ÁCIDA SINTÉTICA  
DE MINA EM REATOR UASB: AVALIAÇÃO DE FONTES DE  
CARBONO E CARGAS DE SULFATO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Tratamento de Águas Residuárias. Orientador: Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno.

Poços de Caldas/MG.

2017

P436t Pereira, Luiz Francisco Fernandes.

Tratamento anaeróbio de drenagem ácida sintética de mina em reator UASB: avaliação de fontes de carbono e cargas de sulfato / Luiz Francisco Fernandes Pereira. – Poços de Caldas, 2017.  
132 f. –

Orientador: Leonardo Henrique Soares Damasceno.

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

1. Engenharia sanitária. 2. Drenagem ácida de minas. 3. Águas residuais – Purificação – Tratamento biológico. I. Damasceno, Leonardo Henrique Soares. II. Título.

CDD: 628.16832

LUIZ FRANCISCO FERNANDES PEREIRA

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE DRENAGEM ÁCIDA SINTÉTICA  
DE MINA EM REATOR UASB: AVALIAÇÃO DE FONTES DE  
CARBONO E CARGAS DE SULFATO**

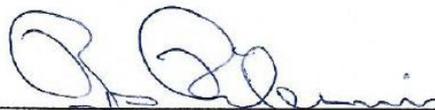
A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

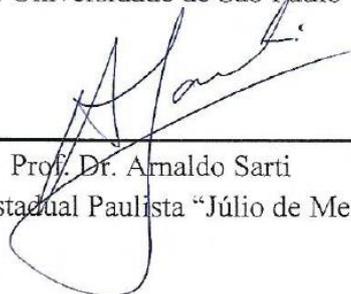
Aprovado em: 27 de Janeiro de 2017.



Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – Unifal-MG.



Prof. Dr. Rogers Ribeiro  
Instituição: Universidade de São Paulo – USP.



Prof. Dr. Arnaldo Sarti  
Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.

*À minha amada esposa, dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ouvir minhas orações e me proporcionar esta grande vitória. Pela saúde, força e paz. Obrigado Senhor!

À minha esposa, Janaína, grande companheira nesta jornada, por me incentivar e sempre acreditar no meu potencial. Pelo amor, paciência, dedicação e por sempre me motivar a ser uma pessoa melhor.

A meus pais, Nelson e Edna, por nunca poupar esforços para possibilitar a mim e meus irmãos, a melhor educação possível. Por me incentivarem e ajudarem na realização deste sonho.

A meus irmãos Nelson e Rafael, verdadeiros amigos, e minhas cunhadas Shuëllen e Jéssica, pelo apoio e incentivo em meus projetos pessoais.

A toda minha família, pois só desejam o melhor para mim. Em especial gostaria de agradecer a minha sogra Edite, meu cunhado Alan, ao Ir. Ademar, avós: Ignês e Dona Lia, tias: Sirlene, Eliane e meu amigo e primo Matheus.

Ao professor Dr. Leonardo Damasceno, um dos grandes responsáveis por minha escolha pela Engenharia Ambiental, pela amizade, orientação e apoio necessário para realização deste trabalho. Pelos conhecimentos transmitidos, tanto de caráter científico quanto humorístico.

Ao amigo doutorando Cláudio Júnior, pelos valiosos ensinamentos das análises e rotinas laboratoriais. Pelo auxílio na execução de todo o projeto.

A toda equipe do Biotech pela boa convivência e conhecimentos compartilhados.

Aos professores Dr. Rogers Ribeiro e Dr. Arnaldo Sarti por participarem da banca e pelas valiosas sugestões para redação final deste trabalho.

Ao químico Dr. Adriano Francisco e ao mestrando Mauro Fleury pelo auxílio em análises de laboratório.

Ao professor Dr. Antônio Donizetti Gonçalves de Souza pelo incentivo e auxílio em minha trajetória acadêmica.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental (PPGCEA) e do Bacharelado em Engenharia Ambiental, pelos grandes ensinamentos que serão levados.

À servidora Kênia Eliber Vieira, secretária do PPGCEA, pela prontidão em sanar todas as dúvidas pertinentes ao mestrado.

Aos amigos da segurança, representados por: Sr. Luiz, Sr. Rubens, Denis, Fredi, Valdemir e Guilherme, pelo excelente trabalho prestado na Universidade, e pela boa vontade em ajudar.

A toda equipe da Unifal-MG, campus Poços de Caldas. Aos técnicos e auxiliares de laboratório, as moças da limpeza, que sempre auxiliaram com boa vontade.

A bibliotecária Thaís Aparecida de Lima pelo auxílio nas adequações às normas ABNT.

À FAPEMIG e Vale S.A. (Processo RDP 00124-10) pelo apoio financeiro no projeto e a Capes pela bolsa de mestrado

A todos que me auxiliaram, de forma direta ou indiretamente, e torcem pela minha felicidade.

*“Os que confiam no Senhor serão como o monte de Sião, que não se abala, mas permanece para sempre” (BÍBLIA, Salmos, 125, 1).*

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal, avaliar a influência de três diferentes fontes de carbono (etanol, sacarose e soro de leite) no tratamento de drenagem ácida sintética de mina (DASM), em condições ácidas e concentrações de sulfato e metais (cobre, ferro e zinco). Para tanto, foram utilizados três reatores UASB, denominado RET, RSA e RSO, com as fontes externas de carbono etanol, sacarose e soro de leite, respectivamente. A Etapa 1, partida dos reatores, teve como objetivo proporcionar a adaptação gradativa da biomassa às condições de operação, totalizando 371 dias e composta por 6 Fases. Os resultados e características operacionais das Fases 1 e 2, sugeriram o predomínio da metanogênese em ambos os reatores, com remoções de DQO próximos a 90% e sulfato inferiores a 40%. Com o estabelecimento da relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$ , a partir da Fase 3, houve sensível modificação na remoção de sulfato e concentração de sulfeto total dissolvido, em todos reatores. Para a Fase 4, corrigiram-se o pH das drenagens para 3,5. Os resultados sugeriram o possível estabelecimento de bactérias redutoras de sulfato de oxidação incompleta. Para RET e RSA, os sistemas responderam com elevação na redução de sulfato a sulfeto, porém com menor eficiência na remoção de matéria orgânica e acumulando ácidos no sistema. As remoções de DQO e sulfato foram, respectivamente, para RET ( $78,2 \pm 17,3$ ) % e ( $76,1 \pm 6,8$ ) % e para RSA ( $35,7 \pm 3,8$ )% e ( $77,6 \pm 5,3$ ) % . Já para RSO, houve elevada remoção de DQO e sulfato, respectivamente, ( $88,3 \pm 7,3$ ) % e ( $71,0 \pm 14,5$ ) % . Nas Fases 5 e 6, houve, respectivamente, a inserção de  $50 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$  e  $75 \text{ mg Fe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$ , sob pH 3,3. A adição do íon ferroso parece ter sido prejudicial para RET e RSA, para as remoções de DQO e sulfato, reduzindo a produção de alcalinidade e pH efluente. Devido a problemas operacionais no reator RSO, adicionaram-se  $50 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$  na Fase 6, porém a adição do íon metálico parece ter favorecido ao sistema, nos diversos parâmetros analisados. A Etapa 2, teve como objetivo submeter os reatores a cargas crescentes de sulfato. Iniciou-se com a inserção de  $100 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$ , sob relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$  e pH 3,3 e teve duração total de 129 dias. Foram analisados os reatores sob cargas crescentes de sulfato:  $500 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Fase 1),  $1000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Fase 2) e  $2000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Fase 3). O reator RET apresentou adaptação gradativa ao íon ferroso e atingiu remoções de ferro próximas a 100% e para sulfato, 50%. O reator RSA, não apresentou remoções significativas de sulfato após a inserção de  $\text{Fe}^{2+}$  e não foi capaz de atender aos limites legais para lançamento de efluentes. O reator RSO apresentou desempenho superior quando comparado aos demais reatores. Para as Fases 1 e 2, apresentou eficiência aproximadamente de 70% para

remoção de sulfato e remoção de DQO superior a 80%. No entanto, apresentou queda de eficiência para 48% de remoção de DQO e 32% de sulfato, na Fase 3.

Palavras-chave: Redução biológica de sulfato. Reatores anaeróbios. UASB. Drenagem ácida de mina. Bactérias sulfato redutoras.

## ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the influence of three carbon sources (ethanol, sucrose and whey) in the treatment of artificial acid mine drainage (AAMD), under acid conditions, sulfate and metal concentrations (copper, iron and zinc). Therefore, were used three anaerobic sludge blanket reactor (UASB), denominated RET, RSA and RSO, with carbon sources ethanol, sucrose and whey, respectively. The Step 1, start-up of reactors, objected provide the gradual adaptation of the biomass in operational conditions, was for 371 days and composed of six phases. The results and operational characteristics of Phases 1 and 2 suggested the predominance of methanogenesis in both reactors, with removals of COD close to 90% and sulfate of less than 40%. After the establishment of the ratio COD/ sulfate = 2, from Phase 3, there was a significant modification in sulfate removal and dissolved sulfide total concentration in all reactors. For Phase 4, the drainage pH was corrected to 3.5. The results suggested the possible establishment of incomplete oxidized sulfate-reducing bacteria. For RET and RSA there was increase in the reduction of sulfate to sulfide, but with less efficiency in the removal COD and accumulating acids. The COD and sulfate removal was, respectively, for RET ( $78.2 \pm 17.3$  %) and ( $76.1 \pm 6.8$  %), and for RSA ( $35.7 \pm 3.8$  %) and ( $77.6 \pm 5.3$  %). On the other hand, for RSO, COD and sulfate removal were high, respectively, ( $88.3 \pm 7.3$  %) and ( $71.0 \pm 14.5$  %). In Phases 5 and 6,  $50 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$  and  $75 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$  were inserted, respectively, under pH 3.3. The addition of the iron II seems to have been detrimental to RET and RSA, for the removal of COD and sulfate, reducing alkalinity and effluent pH. Due to operational problems in the RSO reactor,  $50 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$  was added in Phase 6, but the addition of the metal ion seems to have favored the system, in the several parameters analyzed. The Step 2, aimed at subjecting the reactors to increasing sulfate loads. It was started with the insertion of  $100 \text{ mgFe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$ , under ration COD / sulfate = 2 and pH 3.3 and had a total duration of 129 days. The reactors were analyzed under increasing sulfate loading:  $500 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Phase 1),  $1000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Phase 2) and  $2000 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$  (Phase 3). The RET presented gradual adaptation to the iron II, reached efficiency approximately 100% for iron and sulfate removal 50%. The RSA reactor, didn't sulfate removal after iron II additional and can't meet the legal limits to wastewater discharged. The RSO reactor presented the best performance. For Phases 1 and 2, it showed approximately 70% efficiency for sulfate removal and COD removal above 80%. However, in Phase 3, there was an efficiency decrease to 48% of COD removal and 32% of sulfate.

Keywords: Biological sulfate reduction. Anaerobic reactors. UASB. Acid mine drainage.  
Sulfate-reducing bacteria

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- CICLO DO ENXOFRE.....	23
FIGURA 2 - EFEITO DA REDUÇÃO DO SULFATO NA DEGRADAÇÃO DA SACAROSE.....	28
FIGURA 3- ROTAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA COM REDUÇÃO DE SULFATO. ....	31
FIGURA 4- EQUILÍBRIO DO $H_2S$ , $HS^-$ E $S_2^-$ EM FUNÇÃO DO PH .....	32
FIGURA 5- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS REATORES. ....	34
FIGURA 6- APARATO EXPERIMENTAL: A) REATORES UASB NO INTERIOR DA CÂMARA CLIMÁTICA; B) EQUIPAMENTOS UTILIZADOS: 1- CÂMARA REFRIGERADA, 2- BOMBA PERISTÁLTICA, 3- FREEZER. ....	35
FIGURA 7- MONTAGEM E OPERAÇÃO DO SISTEMA. ....	35
FIGURA 8 - PROTOCOLO EXPERIMENTAL. VOLTAR.....	37
FIGURA 9 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ETAPA1. ....	42
FIGURA 10 - MELHORIAS REALIZADAS NO SISTEMA A) CONEXÃO DE ENGATE RÁPIDO, B) MECANISMO DE MANOBRA DOS REATORES, C) SELO HÍDRICO.....	43
FIGURA 11- RESULTADOS PARA DQO E SULFATO, ETAPA 1 EM RET.....	44
FIGURA 12 - SULFETO TOTAL DISSOLVIDO (STD), ETAPA 1 EM RET.....	45
FIGURA 13 - ALCALINIDADE E ÁCIDOS, ETAPA 1 EM RET. ....	46
FIGURA 14 - PH AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RET. ....	47
FIGURA 15 - FERRO AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RET.....	48
FIGURA 16 - RESULTADOS PARA DQO E SULFATO, ETAPA 1 EM RSA.....	50
FIGURA 17 - SULFETO TOTAL DISSOLVIDO (STD), ETAPA 1 EM RSA. ....	51
FIGURA 18 - ALCALINIDADE E ÁCIDOS, ETAPA 1 EM RSA. ....	53
FIGURA 19 - PH AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RSA. ....	54
FIGURA 20 - ANÁLISE GRÁFICA PARA REMOÇÃO DE SULFATO RSA, FASE 5. ....	55
FIGURA 21 - FERRO AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RSA.....	56
FIGURA 22 - ANÁLISE GRÁFICA PARA REMOÇÃO DE SULFATO RSA, FASE 6. ....	57
FIGURA 23 - RESULTADOS PARA DQO E SULFATO, ETAPA 1 EM RSO.....	58
FIGURA 24 - SULFETO TOTAL DISSOLVIDO, ETAPA 1 EM RSO. ....	59
FIGURA 25 - PH AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RSO. ....	61
FIGURA 26 - ALCALINIDADE E ÁCIDOS, ETAPA 1 EM RSO. ....	62
FIGURA 27 - FLOTAÇÃO DE LODO NO REATOR ALIMENTADO COM SORO DE LEITE.....	63
FIGURA 28 - FERRO AFLUENTE E EFLUENTE, ETAPA 1 EM RSO.....	64
FIGURA 29 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ETAPA 2. ....	66
FIGURA 30 - RESULTADOS PARA DQO E SULFATO, RET, ETAPA 2.....	67
FIGURA 31 - BOX PLOT PARA ANÁLISE DE DQO, RET. ....	68
FIGURA 32 - BOX PLOT PARA CARGAS DE SULFATO, RET.....	69
FIGURA 33 - CARGAS DE SULFATO APLICADAS E REMOVIDAS. ....	70
FIGURA 34 - SULFETO TOTAL DISSOLVIDO PARA RET, ETAPA 2.....	71

FIGURA 35 - CONCENTRAÇÃO DE SULFETO NA FASE LÍQUIDA E REMOÇÃO DE SULFATO, RE.....	72
FIGURA 36 - PRESENÇA DE SÓLIDOS COM CARACTERÍSTICAS DE ENXOFRE ELEMENTAR. ....	72
FIGURA 37 - VALORES DE PH AFLUENTE E EFLUENTE PARA RET, ETAPA 2. ....	73
FIGURA 38 - VARIAÇÃO MÉDIA DE PH EFLUENTE PARA AS FASES DE OPERAÇÃO, RET.....	74
FIGURA 39 - ALCALINIDADE À BICARBONATO E ÁCIDOS ORGÂNICOS, RET.....	75
FIGURA 40 - VARIAÇÃO MÉDIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS, RET. ....	75
FIGURA 41 - RESULTADOS PARA FERRO AFLUENTE E EFLUENTE PARA RET, ETAPA 2. ....	76
FIGURA 42 - REMOÇÕES MÉDIAS DE FERRO PARA RET, ETAPA 2. ....	77
FIGURA 43 - RESULTADOS PARA DQO E SULFATO PARA RSA, ETAPA 2. ....	78
FIGURA 44 - REMOÇÕES MÉDIAS DE DQO PARA RSA, ETAPA 2. ....	79
FIGURA 45 - ANÁLISE GRÁFICA PARA REMOÇÃO DE SULFATO RSA, FASE 1. ....	80
FIGURA 46 - ANÁLISE GRÁFICA PARA REMOÇÃO DE SULFATO RSA, FASE2. ....	80
FIGURA 47 - ANÁLISE GRÁFICA DA REMOÇÃO DE SULFATO RSA, FASE 3. ....	81
FIGURA 48 - SULFETO TOTAL DISSOLVIDO EM RSA, ETAPA 2. ....	83
FIGURA 49 - VALORES ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DE SULFATO, RSA. ....	84
FIGURA 50 - VALORES DE PH PARA RSA, ETAPA 2. ....	84
FIGURA 51 - COMPORTAMENTO DO PH PARA AS FASES OPERACIONAIS, RSA. .	85
FIGURA 52 - ALCALINIDADE E ÁCIDOS VOLÁTEIS PARA RSA, ETAPA 2. ....	86
FIGURA 53 - ÍON FERROSO AFLUENTE E EFLUENTE, PARA RSA, ETAPA 2.....	87
FIGURA 54 - REMOÇÃO MÉDIA DE $Fe^{2+}$ PARA RSA, ETAPA 2. ....	87
FIGURA 55 - ESQUEMA PARA TRATAMENTO ANAERÓBIO EM DUAS FASES.....	90
FIGURA 56 - RESULTADOS PARA DQO E SULFATO PARA RSO, ETAPA 2. ....	91
FIGURA 57 - ALCALINIDADE E ÁCIDOS RSO, ETAPA 2. ....	92
FIGURA 58 - PH AFLUENTE E EFLUENTE PARA RSO, ETAPA 2.....	93
FIGURA 59 - REMOÇÕES MÉDIAS DE DQO PARA RSO, ETAPA 2. ....	94
FIGURA 60 - REMOÇÕES MÉDIAS DE SULFATO PARA RSO, ETAPA 2. ....	94
FIGURA 61 - CARGAS APLICADAS X CARGAS REMOVIDA.....	95
FIGURA 62 - CONCENTRAÇÃO DE SULFETO TOTAL DISSOLVIDO PARA RSO, ETAPA 2. ....	96
FIGURA 63 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE SULFETO NA FASE LÍQUIDA PARA RSO, ETAPA 2. ....	96
FIGURA 64 - COMPARAÇÃO ENTRE VALOR DE SULFETO NA FASE LÍQUIDA E REMOÇÃO DE SULFATO. ....	97
FIGURA 65 - PRESENÇA DE ENXOFRE NO SELO HÍDRICO EM RSO. ....	98
FIGURA 66 - RESULTADOS PARA FERRO AFLUENTE E EFLUENTE PARA RSO, ETAPA 2. ....	98
FIGURA 67 - REMOÇÕES MÉDIAS PARA ÍON FERROSO PARA RSO, ETAPA 2. ....	99
FIGURA 68 - PONTOS DE AMOSTRAGEM PARA PERFIS ESPACIAIS. ....	100
FIGURA 69 - PERFIL PARA DQO, RET.....	101

FIGURA 70 - PERFIL SULFATO, RET.....	102
FIGURA 71 - PERFIL SULFETO, RET. ....	103
FIGURA 72 - PERFIL PARA FERRO, RET. ....	104
FIGURA 73 - PRESENÇA DE FERRO ADSORVIDO NO LODO. ....	105
FIGURA 74 - PERFIL PARA PH, RET.....	106
FIGURA 75 - PERFIL DQO, RSA.....	107
FIGURA 76 - PERFIL PARA SULFATO, RSA. ....	108
FIGURA 77 - PERFIL SULFETO, RSA. ....	109
FIGURA 78 - PERFIL FERRO, RSA. ....	110
FIGURA 79 - PERFIL PARA PH , RSA.....	111
FIGURA 80 - RESULTADOS PARA DQO, RSO. ....	112
FIGURA 81 - PERFIL SULFATO, RSO.....	113
FIGURA 82 - PERFIL SULFETO, RSO. ....	114
FIGURA 83 - PERFIL FERRO, RSO. ....	115
FIGURA 84 - PERFIL PH, RSO.....	116
FIGURA 85 - REMOÇÃO MÉDIA DE DQO.....	118
FIGURA 86 - REMOÇÃO MÉDIA DE SULFATO.....	119
FIGURA 87 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE SULFETO NA FASE LÍQUIDA. ....	120
FIGURA 88 - REMOÇÃO MÉDIA DE FERRO FERROSO.....	121
FIGURA 89 - PH MÉDIO PARA REATORES.....	122

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS FONTES DE CARBONO .....	25
TABELA 2- COMPOSIÇÃO MÉDIA PARA O SORO DOCE EM PÓ, PARA PORÇÃO DE 100G. ....	30
TABELA 3 - REAGENTES UTILIZADOS.....	36
TABELA 4 - INFORMAÇÕES NUTRICIONAIS DO SORO DE LEITE EM PÓ (20 G)....	37
TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS DAS DASM PARA ETAPA 1.....	38
TABELA 6 - CARACTERÍSTICAS DAS DASM PARA ETAPA 2.....	39
TABELA 7 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS UTILIZADAS. ....	39
TABELA 8 - ROTINA DE LABORATÓRIO .....	40
TABELA 9 - DURAÇÃO DAS FASES DA ETAPA 1 .....	42
TABELA 10 - REMOÇÕES MÉDIAS DE DQO E SULFATO, RET. ....	44
TABELA 11 - VALORES MÉDIOS PARA PH AFLUENTE E EFLUENTE .....	48
TABELA 12 - REMOÇÕES MÉDIAS DE DQO E SULFATO, RSA. ....	51
TABELA 13 - VALORES MÉDIOS PARA PH AFLUENTE E EFLUENTE, RSA.....	54
TABELA 14 - REMOÇÕES MÉDIAS DE DQO E SULFATO, RSO. ....	58
TABELA 15 - VALORES MÉDIOS PARA PH AFLUENTE E EFLUENTE, RSO.....	61
TABELA 16 - DURAÇÃO DAS FASES DA ETAPA 2 .....	66
TABELA 17 - REMOÇÕES MÉDIAS PARA DQO E SULFATO .....	67
TABELA 18: -VALORES MÉDIOS PARA PH AFLUENTE E EFLUENTE, RET, ETAPA 2.....	73
TABELA 19 - REMOÇÕES MÉDIAS DE FERRO OBTIDAS PARA MESMA FONTE DE CARBONO .....	77
TABELA 20 - REMOÇÕES MÉDIAS PARA DQO E SULFATO .....	78
TABELA 21 - VALORES DE SULFATO ESTIMADOS PARA GERAÇÃO DE SULFETO .....	83
TABELA 22 - VALORES MÉDIOS PARA PH AFLUENTE E EFLUENTE, RET, ETAPA 2.....	85
TABELA 23 - REMOÇÕES MÉDIAS PARA DQO E SULFATO .....	90
TABELA 24 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO AO LONGO DO PERFIL .....	101
TABELA 25 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE SULFATO AO LONGO DO PERFIL.....	102
TABELA 26 - CONCENTRAÇÃO DE SULFETO AO LONGO DO PERFIL .....	104
TABELA 27 - REMOÇÃO DE FERRO AO LONGO DO PERFIL .....	105
TABELA 28 - VALORES PARA PH, RET .....	106
TABELA 29 - VALORES PARA DQO.....	107
TABELA 30 - RESULTADOS PARA SULFATO, RSA .....	109
TABELA 31 - PERFIL SULFETO, RSA .....	110
TABELA 32 - REMOÇÃO DE FERRO, RSA .....	111
TABELA 33 - PERFIL PH, RSA. ....	112
TABELA 34 - PERFIL DQO, RSO.....	113
TABELA 35 - PERFIL SULFATO, RSO.....	114
TABELA 36 - PERFIL SULFETO .....	115

TABELA 37 - PERFIL FERRO, RSO.....	116
TABELA 38 - PERFIL PH, RSO.....	117
TABELA 39 - COMPARAÇÃO DA OPERAÇÃO DE REATORES, FASE 1.....	123
TABELA 40 - COMPARAÇÃO DA OPERAÇÃO DE REATORES, FASE 2.....	123
TABELA 41 - COMPARAÇÃO DA OPERAÇÃO DE REATORES, FASE 3.....	123

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
3.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA .....	21
3.2	CICLO DO ENXOFRE E BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS) .....	23
3.3	DOADORES DE ELÉTRONS E FONTES DE CARBONO .....	24
<b>3.3.1</b>	<b>Utilização do etanol por BRS</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Utilização da sacarose por BRS</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Utilização do soro de leite por BRS</b> .....	<b>29</b>
3.4	COMPETIÇÕES ENTRE BRS E OUTROS GRUPOS.....	30
3.5	CONSIDERAÇÕES RELEVANTES .....	33
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>34</b>
4.1	REATORES .....	34
4.2	INÓCULO .....	36
4.3	DRENAGENS ÁCIDAS SINTÉTICA DE MINA (DASM) E FONTES DE CARBONO .....	36
4.4	PROTOCOLO EXPERIMENTAL .....	37
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ATIVIDADES REALIZADAS .....	39
4.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>42</b>
5.1	ETAPA 1: PARTIDA DOS REATORES .....	42
<b>5.1.1</b>	<b>Fase 0 (início)</b> .....	<b>43</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Resultados para o reator alimentado com etanol (RET)</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Resultados para reator alimentado com sacarose RSA</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Resultados para reator alimentado com soro de leite RSO</b> .....	<b>57</b>
5.2	ETAPA 2: OPERAÇÃO DOS REATORES .....	66
<b>5.2.1</b>	<b>Resultados para reator alimentado com etanol</b> .....	<b>67</b>
5.2.1.1	Análises para DQO e sulfato .....	67
5.2.1.2	Análise para concentração de sulfeto na fase líquida.....	71
5.2.1.3	Análise de pH, alcalinidade e ácidos .....	73
5.2.1.4	Remoção de ferro.....	76
<b>5.2.2</b>	<b>Resultados para reator alimentado com sacarose</b> .....	<b>77</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Resultados para reator alimentado com soro de leite</b> .....	<b>90</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Perfis espaciais</b> .....	<b>100</b>
5.2.4.1	Perfil Reator alimentado com etanol (RET).....	101
5.2.4.2	Perfis reator alimentado com sacarose (RSA) .....	107
5.2.4.3	Perfis reator alimentado com soro (RSO).....	112

5.3	COMPARAÇÃO ENTRE REATORES .....	118
5.3.1	Remoção de DQO.....	118
5.3.2	Sulfato .....	119
5.3.3	Sulfeto total dissolvido .....	120
5.3.4	Ferro .....	121
5.3.5	Potencial hidrogeniônico (pH).....	122
5.3.6	Avaliação de desempenho dos reatores .....	123
6	CONCLUSÕES .....	125
	REFERÊNCIAS .....	127

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais passivos ambientais causados pela mineração pode-se destacar a geração da drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é gerada a partir da oxidação de minerais sulfetados expostos a água e oxigênio, resultando em soluções ácidas ricas em sulfato, com potencial lixiviador de metais presentes. Pode causar poluição comprometendo a qualidade da água para seus usos múltiplos, além de oferecer riscos à vida aquática.

Os tratamentos convencionais utilizam produtos químicos como cal virgem ( $\text{CaO}$ ) e hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), para elevar o pH e promover a precipitação de hidróxidos metálicos. Entretanto, torna-se bastante oneroso devido a grande utilização de insumos e a necessidade de disposição adequada do subproduto gerado.

A utilização de processos biotecnológicos têm-se apresentado como alternativa para o tratamento da DAM, destacando-se a redução biológica de sulfato. O processo mostra-se promissor, pois é capaz de remover sulfato, produzir alcalinidade e elevar o pH, propiciando a precipitação de metais. Nesse sentido, diversos estudos têm mostrado resultados viáveis para a redução biológica de sulfato em reatores anaeróbios tratando drenagem ácida de mina (JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, 2010; KIM et al., 2013; RODRIGUEZ, 2010).

O emprego da biotecnologia em escala de plantas industriais também têm se desenvolvido nas últimas décadas. Um exemplo é a utilização das tecnologias SULFATEQ™ e THIOTECH™, para remoção de sulfato a concentrações inferiores a 300 mg/l, recuperação de metais e enxofre elementar (PAQUES, s.d.).

A possibilidade de melhores configurações de reatores anaeróbios e metodologias mais adequadas para o tratamento da DAM têm estimulado novas pesquisas, a fim de tornar os processos biotecnológicos competitivos economicamente em relação aos físico-químicos.

No estudo de biorreatores para tratamento da DAM, por meio das bactérias redutoras de sulfato (BRS), diversas variáveis devem ser analisadas como: pH afluente, relação DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$ , concentração de sulfato afluente, tempo de detenção hidráulica (TDH), fontes de carbono, entre outras.

Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo analisar a influência de três fontes externas de carbono (etanol, sacarose e soro de leite) no tratamento da drenagem ácida sintética de mina (DASM) em três reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) em escala de bancada. Além disso, analisar estratégias para partida dos reatores e verificar qual a fonte de carbono mais adequada para emprego nos reatores.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da fonte externa de carbono no tratamento da DASM em reatores UASB.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar estratégias para partida dos reatores
- b) Avaliar o efeito da adição de  $\text{Fe}^{2+}$  no desempenho dos reatores.
- c) Estudar o comportamento dos reatores UASB quando submetido a cargas crescentes de sulfato.
- d) Comparar o desempenho dos reatores na fase de operação.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

A drenagem ácida de mina é resultado da lixiviação de minerais sulfetados a condições atmosféricas capazes de oxidá-los. É uma solução rica em sulfato e ácido sulfúrico, e devido ao baixo valor de pH, age lixiviando os metais presentes nos resíduos. Tem sido relatada principalmente na extração de ouro, cobre, zinco, carvão e urânio (BORMA; SOARES, 2002; MELLO et al., 2003).

Embora a geração da DAM seja um processo natural, a mineração pode potencializar sua formação simplesmente pelo aumento da quantidade de minerais sulfetados expostos. Bactérias podem catalisar o processo, acelerando a produção de drenagens, por auxiliarem na degradação de minerais sulfetados (AKCIL; KOLDAS, 2005).

Em instalações de mineração a DAM pode ocorrer em pilhas e depósitos (barragens) de resíduos, além de galerias de minas subterrâneas, pilhas de lixiviação, pilhas de estoque de minérios e cavas de minas a céu aberto (BORMA; SOARES, 2002).

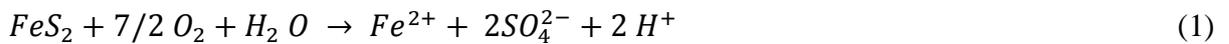
Caso a DAM atinja corpos hídricos os danos causados ao meio ambiente podem ser severos. O baixo valor de pH, a presença de metais pesados dissolvidos, o baixo potencial osmótico e a deposição de material particulado podem gerar impactos a vida aquática (macro e microbiana) como disfunções no crescimento e nas taxas de reprodução, deformidades, lesões e morte. Também pode inviabilizar as utilizações doméstica e industrial da água, mesmo após cessadas as atividades mineradoras (RODRIGUEZ, 2010; SILVAS, 2010; TRINDADE; SOARES, 2004).

A ocorrência significativa da DAM se dá quando três condições são satisfeitas simultaneamente (BORMA; SOARES, 2002):

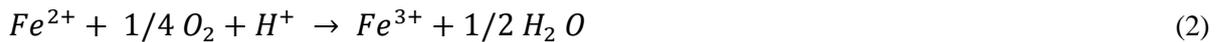
- a) Resíduos com quantidades de sulfetos suficientes para que a taxa de geração de ácido seja superior ao potencial de neutralização pelos álcalis presentes no meio.
- b) Porosidade favorável à infiltração de água e oxigênio em quantidades suficientes permitindo a ocorrência de reações bioquímicas.
- c) Clima úmido favorecendo a infiltração e percolação da água de chuva no resíduo e/ou exposição do mesmo às águas circundantes capazes de transportá-lo ao meio ambiente.

Os bissulfetos de ferro ( $FeS_2$ ) são os principais geradores da DAM, principalmente a pirita e marcassita, os minerais mais abundantes e que ocorrem em uma vasta diversidade de rochas. Outros sulfetos de ferro como a pirrotita ( $FeS$ ), arsenopirita ( $AsFeS$ ) e calcopirita ( $CuFeS_2$ ) também apresentam potencial gerador de soluções ácidas (MELLO et al, 2003).

As reações de geração da drenagem ácida de mina serão melhor compreendidas, utilizando-se como exemplo a pirita ( $FeS_2$ ), o mineral sulfetado mais abundante. Inicialmente, Eq. 1, ocorre a oxidação do mineral introduzindo ao meio ferro dissolvido, pH e sulfato (AKCIL; KOLDAS, 2005).



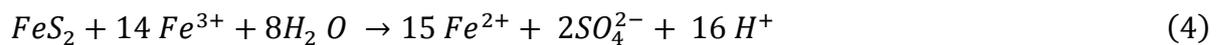
Caso o ambiente seja suficientemente favorável a oxidação (dependente de concentrações de oxigênio, pH e atividade bacteriana), grande parte do íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) será oxidado ao íon férrico ( $Fe^{3+}$ ), conforme Eq. 2:



Em valores de pH entre 2,3 e 3,5, o íon  $Fe^{3+}$  precipita-se em  $Fe(OH)_3$  e jarosita, resultando em abaixamento de pH, Eq. (3).



O remanescente de  $Fe^{3+}$  que não precipitou em hidróxido férrico pode ser utilizado para oxidação adicional da pirita, conforme Eq.4.



A reação de oxidação do  $Fe^{2+}$ , Eq.2, é considerada como limitante do processo, pois apresenta velocidade de reação bem menor quando comparada com a Eq.1, mas pode ser catalisada por bactérias. As bactérias mais relatadas como catalizadores são *Acidithiobacillus thiooxidans*, que oxidam compostos de enxofre, e *Acidithiobacillus ferroxidans*, que oxidam o íon ferroso. Contudo, em condições desfavoráveis, a influência das bactérias na geração de drenagens ácidas será mínima (AKCIL; KOLDAS, 2005; MELLO et al., 2003; SINGER; STUMM, 1970).

Para baixos valores de pH, o principal oxidante da pirita é o íon férrico, Eq.4, que pode ser reduzido ao íon ferroso. O íon ferroso pode ser oxidado novamente a ferro férrico, Eq.2, realizando a auto-propagação do ciclo (MELLO et al., 2003).

Os fatores primários que determinam a taxa de geração da DAM são: pH, temperatura, oxigênio gasoso, concentração de oxigênio na água, grau de saturação com a água, atividade química do  $Fe^{3+}$ , superfície de contato do metal sulfetado, energia de ativação química requerida para iniciar a geração de drenagem e atividade bacteriana (AKCIL; KOLDAS, 2005).

### 3.2 CICLO DO ENXOFRE E BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS)

O enxofre está entre os elementos mais abundantes do planeta, sendo encontrado principalmente na pirita ( $FeS_2$ ), gesso ( $CaSO_4$ ), em rochas e sedimentos e sulfato nas águas marinhas. O ciclo do enxofre é complexo (Figura 1), pois o elemento apresenta uma ampla faixa de oxidação, entre -2 (completamente reduzido) e + 6 (completamente oxidado), envolvendo transformações que podem ocorrer quimicamente e biologicamente (MUYZER; STAMS, 2006).



**Figura 1- Ciclo do enxofre.**

Fonte: Rodriguez (2010, p. 12.).

Os microrganismos apresentam um importante papel nas transformações que envolvem o enxofre. O sulfato pode ser consumido como nutriente sendo reduzido a sulfeto, incorporando enxofre em aminoácidos e enzimas. As reações de oxido-redução para geração de energia metabólica também são importantes, como oxidação de sulfeto por bactérias quimiolitotróficas e redução dissimilatória de sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (MUYZER; STAMS, 2006).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são microrganismos anaeróbios que utilizam o sulfato e outros compostos de enxofre como aceptores finais de elétrons. Devido apresentar membros dos domínios *Bacteria* e *Archaea* podem ser denominados como procariotos redutores de sulfato ou microrganismos redutores de sulfato (MUYZER; STAMS, 2006).

O metabolismo das BRS é de grande importância para os tratamentos anaeróbios, especialmente devido ao produto final, sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Em alguns casos o sulfeto pode representar um problema por ser altamente reativo, corrosivo e tóxico. No entanto, a redução dissimilatória do sulfato além de produzir alcalinidade (Eq.5), gera sulfeto que precipita os metais (M) dissolvidos a hidróxidos pouco solúveis (MS), (Eq. 6) (CHERNICHARO, 2011; MUYZER; STAMS, 2006; PAGNANELLI et al., 2012).



As BRS são consideradas um grupo muito versátil, pois podem utilizar como fonte de carbono diversos substratos como etanol, acetato, malato, butanol (SARTI; ZAIAT, 2011), lactato, piruvato, proprionato, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos (CHERNICHARO, 2011; LENS et al., 1998).

Podem-se destacar dois grandes grupos de BRS em função de suas características metabólicas (CHERNICHARO, 2011; SANT'ANNA JUNIOR, 2013):

- a) As que oxidam de forma incompleta seus substratos até o acetato, destacando-se os gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobus*. Tem como doadores de elétrons o lactato, piruvato, etanol, ácidos graxos e  $H_2$ . Este grupo pode ser considerado acetoclástico não-fermentativo.
- b) As que oxidam o acetato e outros substratos orgânicos a  $CO_2$ , como representantes dos gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema*. Os doadores de elétrons desse grupo são o acetato e outros ácidos orgânicos.

### 3.3 DOADORES DE ELÉTRONS E FONTES DE CARBONO

Águas residuárias com insuficiência em doadores de elétron e fontes de carbono, para a completa redução do sulfato, necessitam da adição de um doador de elétron apropriado (LENS et al., 1998), como no caso de drenagens ácidas de mina.

Para a seleção de doadores de elétrons adequados para redução biológica de sulfato devem-se considerar: (1) que o doador de elétron reduza completamente e remova sulfato, (2) baixa geração de outros poluentes ou que os mesmos sejam de fácil remoção, (3) custo do doador de elétron por unidade de sulfeto produzido (LENS et al., 1998; LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007).

Pesquisas têm analisado a utilização de diversas fontes de carbono para o tratamento anaeróbio da DAM por bactérias redutoras de sulfato. Além de substratos simples como etanol, metanol, acetato e lactato, há também a utilização de compostos orgânicos complexos: soro de leite, serragem de madeira, lascas de árvore, fezes de aves, musgos, além de misturas de compostos (GREBEN; MAREE; MNQANQENI, 2000; HAO et al., 2014; LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007; PAGNANELLI et al., 2012; ZAGURY; KULNIEKS; NECULITA, 2006).

A escolha da fonte de carbono está diretamente relacionada ao sucesso do tratamento, bem como pode influenciar nas competições existentes entre as BRS e outras bactérias (HAO et al., 2014). Desse modo, o presente trabalho buscou investigar a influência da fonte de carbono para as BRS no tratamento da DASM em reatores do tipo UASB.

Foram selecionados o etanol, a sacarose e o soro de leite, como fontes de carbono e energia. Além do baixo custo, as fontes de carbono escolhidas para o estudo apresentam baixo risco de manipulação e transporte, mesmo que em escala industrial. Algumas características dos doadores de elétron selecionados encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1- Vantagens e desvantagens das fontes de carbono**

<b>Doador</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Etanol</b>	Custo relativamente baixo. Facilmente convertido por BRS.	Baixa produção de Biomassa. Oxidação incompleta gera acetato e eleva a DQO efluente.
<b>Sacarose</b>	O sulfeto não inibe sua acidificação. Fonte adequada de carbono e energia para BRS.	Acumulação de acetato no efluente.
<b>Soro de leite</b>	Baixo custo. Apresenta boa relação C: N: P para o tratamento anaeróbio*	Não pode ser usado diretamente, necessita da ação de bactérias fermentativas. Pode causar altas concentrações de DQO no efluente.

Fonte - Adaptado de Hao et al. (2014). \*Jeménez-Rodríguez et al. (2010).

A utilização do etanol mostrou-se favorável em diversos estudos para remoção de sulfato e precipitação de metais, via redução biológica do sulfato. No entanto, poucas são às referências de utilização da sacarose e soro de leite como fonte de carbono para BRS. Devido aos resultados promissores do etanol, este pode ser utilizado como um referencial comparativo com outras fontes menos estudadas, como no caso da sacarose e do soro de leite.

Rodriguez (2010) utilizou o etanol como fonte de carbono no tratamento de drenagem ácida de mina, em reator UASB. O estudo avaliou inicialmente o efeito da quantidade de lodo (Etapa A) e o efeito da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  (Etapa B). Na Etapa A, três reatores UASB foram operados com diferentes volumes de lodo (156 ml, 312 ml e 468 ml) e relação  $DQO/SO_4^{2-} = 0,67$ . A autora conclui que apesar do aumento volumétrico do lodo promover maiores remoções de matéria orgânica e sulfato, foram obtidas baixas eficiências médias com remoções médias em torno de 30%. Na Etapa B, com a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , as eficiências médias de remoção de DQO e sulfato foram aumentadas para 67,4% e 85,6%, respectivamente.

Sarti et al. (2008) utilizou etanol como fonte de carbono em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (ASBBR), para tratamento de água residuária industrial com altas concentrações de sulfato. Foram aplicadas concentrações de sulfato afluyente 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 e 3,0  $gSO_4^{2-} \cdot l^{-1}$ . Os autores obtiveram elevadas remoções de sulfato, com eficiências entre 88 e 92%.

Pagnanelli et al. (2012) operaram reator de leito fixo para o tratamento cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) em águas ricas em sulfato, por meio da redução biológica de sulfato. Utilizaram como fonte de carbono para as BRS, o etanol e o lactato. O etanol mostrou-se uma fonte de carbono mais competitiva que o lactato em termos cinéticos. Os percentuais de remoção obtidos com a utilização do etanol foram  $(65 \pm 5) \%$  para sulfato e  $(95 \pm 5) \%$  para cromo.

Pimenta (2014) avaliou a utilização de etanol, lactato e acetato na partida de três reatores UASB em escala de bancada. Os reatores foram utilizados para o tratamento de DASM com  $pH=3$ . O reator alimentado com etanol foi o único a possibilitar altas remoções de sulfato (90%) e remoções médias de cobre (96,0%), zinco (98,4%) e ferro (86,4%). O reator alimentado com lactato não obteve resultados satisfatórios, apresentando baixas remoções para sulfato e metais. O reator alimentado com acetato entrou em colapso, não possibilitando remoções de matéria orgânica e sulfato, devido ao efeito desacoplador do ácido acético.

Greben et al. (2000), utilizaram a sacarose como fonte de carbono para redução biológica de sulfato. Os pesquisadores analisaram a taxa de redução volumétrica e taxa de redução específica de sulfato, utilizando a sacarose como fonte de carbono, em reator de mistura completa, com pH médio igual 4 e 21°C. Os autores variaram o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a relação  $DQO/SO_4^{2-}$ . Operando o reator com TDH de 24 horas e relação  $DQO/SO_4^{2-}$  próximas a 0,8, as eficiências para remoção de DQO e sulfato foram 38,5 % e 32,5 %, respectivamente. Alterando o TDH para 3,6 h as remoções de DQO e sulfato alcançadas foram 54,4 % e 97,8 %. Os valores para taxa de redução máxima volumétrica e taxa de redução específica de sulfato aumentaram de 0,6 para 10,4  $gSO_4^{2-}/(L.d)$  e 0,08 para 2,8  $gSO_4^{2-}/(gSSV/d)$ , respectivamente, com a alteração do TDH de 24 para 3,6 horas.

Lopes et al. (2007) avaliaram o efeito do pH (6, 5 e 4) e relação  $DQO/SO_4^{2-}$  (9 e 3,5) em reator termofílico (55°C) para redução de sulfato e acidificação da sacarose. Foram utilizados três reatores UASB. A redução do sulfato foi de 100% para pH 6 e relação  $DQO/SO_4^{2-} = 9$ . Para pH 5 os percentuais de remoção de sulfato foram entre 80-95 % para ambas relações  $DQO/SO_4^{2-}$ . Com o decréscimo para pH 4, houve redução nas remoções de sulfato atingindo eficiência entre 55-65% para a relação  $DQO/SO_4^{2-}$  igual a 9 e entre 30-40% para  $DQO/SO_4^{2-} = 3,5$ .

Jiménez-Rodríguez et al. (2010) avaliaram a biorremediação de efluente ácido de mina em reator de leito fixo, utilizando o soro de leite como fonte de carbono. A máxima redução de sulfato (68,1%) e produção de sulfeto de hidrogênio (0,27 l/dia) foram obtidas com a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$  e TDH de 8 dias. Nessas condições, a eficiência de remoção de DQO foi de 55,4%.

Sampaio (2015) utilizou soro de leite como fonte de carbono para tratamento de DASM em reator UASB. Os melhores resultados para remoção de DQO e sulfato foram obtidos com a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$  e TDH igual a 24 horas, com 1000  $mgSO_4^{2-}/l$ . Os valores médios para remoção de matéria orgânica e sulfato foram de 74%.

### 3.3.1 Utilização do etanol por BRS

O etanol é atrativo doador de elétrons apresentando eficiências superiores a 80% de remoção de sulfato em diversos estudos (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007). De maneira geral, a utilização etanol favorece as BRS de oxidação incompleta (HANSEN, 1994),

sendo a oxidação completa do álcool a gás carbônico pouco relatada, como no caso de Nagpal et al. (2000) em culturas de *Desulfovibrio desulfuricans* e *Desulfobacter postgatei*.

A utilização do etanol, por diversos microrganismos, segue nas Equações 7 a 12 (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007):

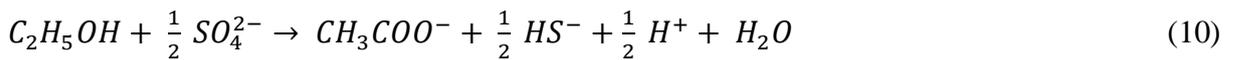
Acidogênese:



Metanogênese:

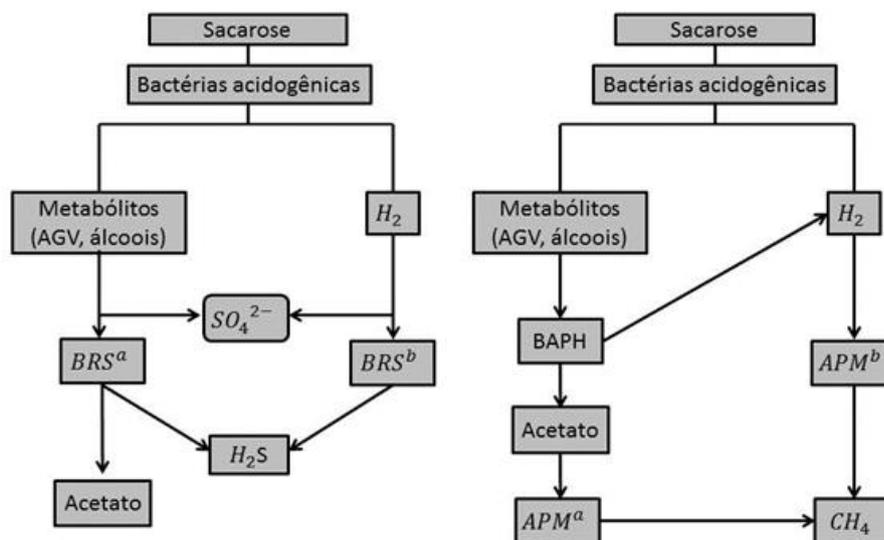


Sulfetogênese:



### 3.3.2 Utilização da sacarose por BRS

A Figura 2 apresenta a degradação da sacarose na presença e ausência do íon sulfato.



**Figura 2 - Efeito da redução do sulfato na degradação da sacarose**

Fonte: adaptado de Mizuno et al.(1998).

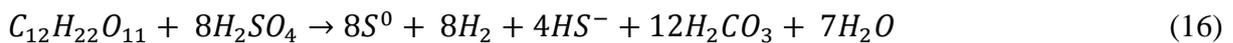
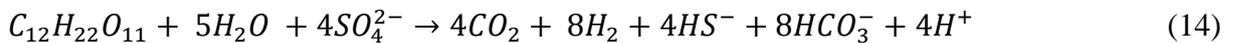
**Nota:** BRS<sup>a</sup> : bactéria redutora de sulfato de oxidação incompleta, BRS<sup>b</sup>: bactéria redutora de sulfato utilizando hidrogênio. AMP<sup>a</sup> : arqueia metanogênica acetoclática, AMP<sup>b</sup>: arqueia metanogênica hidrogenotrófica. BAPH: bactéria acetogênica produtora de hidrogênio.

A sacarose é facilmente degradada em condições de anaerobiose. A fermentação da sacarose ocorre geralmente pela Equação 13 (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007):

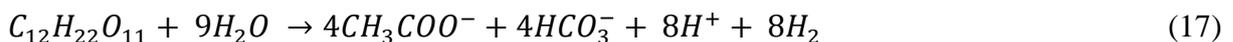


Apesar da possibilidade de utilização de intermediários proveniente da fermentação da sacarose, o hidrogênio tem sido relatado como única fonte de elétrons para redução de sulfato utilizando-se o açúcar (GALAVOTI, 2003), tanto para condições mesofílicas (GREBEN et al., 2000; MIZUNO et al., 1998) quanto termofílicas (LOPES et al., 2007; SIPMA et al., 1999).

Quando a sacarose é a única fonte de carbono e energia as BRS podem utilizá-la para produzir hidrogênio conforme as Equações 14 e 15. O sulfato na presença do açúcar é reduzido em uma única fase a enxofre elementar pela Equação 16 (GREBEN et al., 2000).



Além das equações supracitadas, durante o processo de conversão da sacarose pode ocorrer a produção de acetato e hidrogênio conforme a Equação 17 (SIPMA et al., 1999). O hidrogênio produzido pode ser utilizado conforme a Eq. 15.



### 3.3.3 Utilização do soro de leite por BRS

O soro de leite é uma matéria orgânica complexa, necessitando da hidrólise por outros microrganismos para fornecimento de nutrientes para BRS. Este tipo de substrato requer uma complexa comunidade microbiana para degradar a matéria orgânica e possibilitar o crescimento das bactérias sulfato redutora (SHEORAN et al., 2010).

Por se tratar de uma matéria orgânica complexa, não apresenta equações que descrevam a degradação anaeróbia e as possíveis formas como pode ser utilizada por BRS. Borek et al. (1995), propuseram a utilização do soro como fonte de carbono considerando: a) a lactose pode ser fermentada introduzindo etanol, leveduras ou metano; b) o soro também pode ser fermentado para produzir ácido lático; c) o etanol e o ácido lático podem ser utilizados como fonte de carbono por BRS.

O soro de leite apresenta alta concentração de matéria orgânica solúvel, em sua maioria composta por lactose, pH próximo ao neutro (soro doce) e um bom balanço de C:N:P para tratamento anaeróbio (JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ et al.,2010). A Tabela 2 apresenta a composição média para o soro de leite em pó (soro doce).

**Tabela 2- Composição média para o soro doce em pó, para porção de 100g.**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
Água	3,19	g
Proteína	12,93	g
Gorduras totais	1,07	g
Carboidratos (por diferença)	74,46	g
Cálcio	796	mg
Ferro	0,88	mg
Magnésio	317	mg
Fósforo	1678	mg
Potássio	3744	mg
Sódio	1942	mg
Zinco	3,55	mg

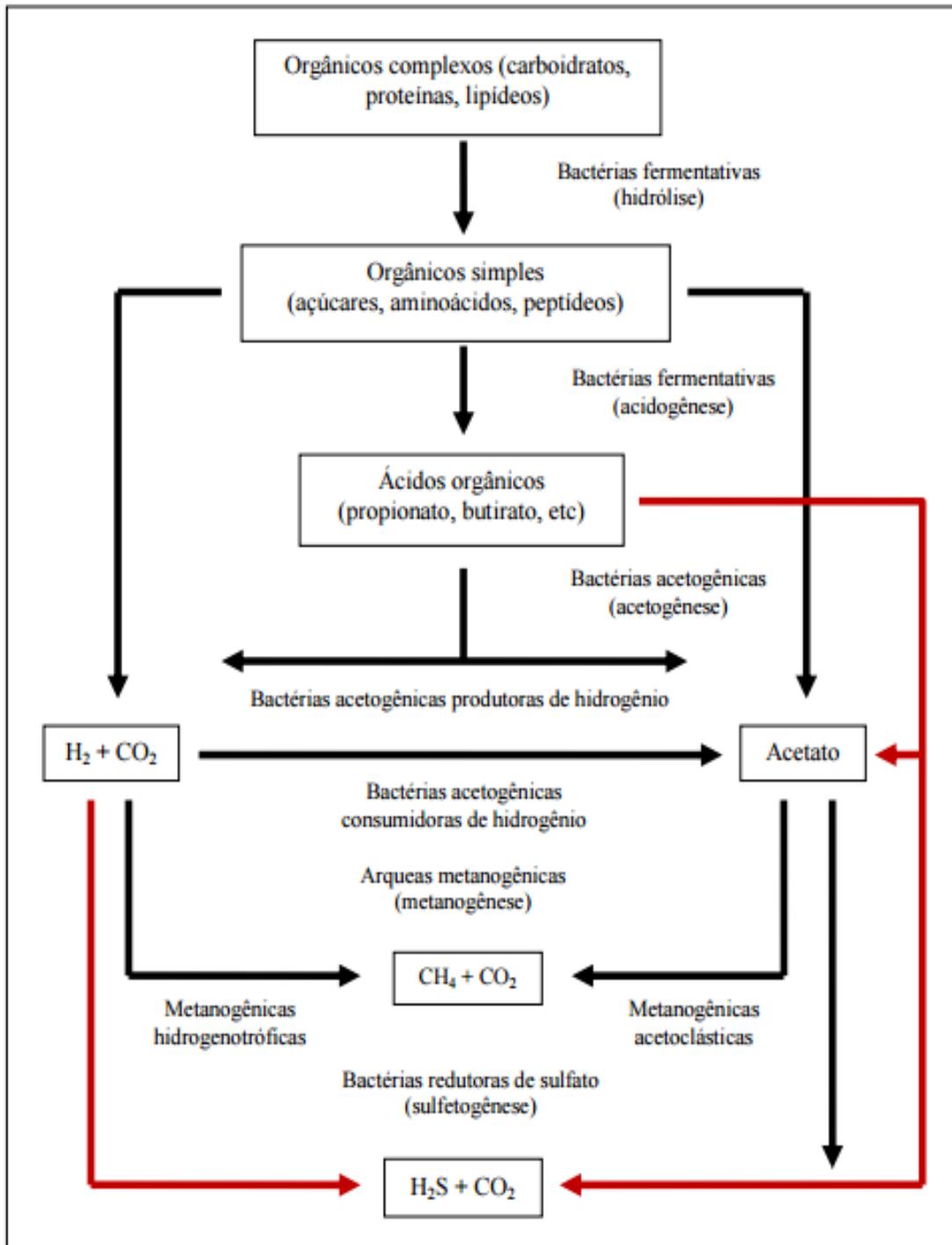
Fonte: adaptado de UNIFESP (2016).

Nota: Base de dados de nutrientes do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, versão 25.

### 3.4 COMPETIÇÕES ENTRE BRS E OUTROS GRUPOS

Em águas residuárias contendo sulfato, compostos intermediários e substratos disponíveis na rota anaeróbia passam a ser consumidos por bactérias sulfato redutoras (Figura 3). Ocorrem competições entre BRS, arqueas metanogênicas e bactérias homoacetogênicas por produtos intermediários ( $H_2/CO_2$ , acetato, formiato, metanol) e com bactérias fermentativas por substratos (lactato, piruvato, etanol, sacarose, benzoato entre outros) (CHERNICHARO, 2011; SANT'ANNA JUNIOR, 2013; SHEORAN et al., 2010). A Figura 3 apresenta as rotas metabólicas no processo de digestão anaeróbia, com presença de sulfato.

Sant'Anna Junior (2013) reforça as observações realizadas por Speece (1996) sobre a dificuldade de explicar as competições entre as BRS e as metanogênicas. Segundo o autor, a complexidade físico-química do meio anaeróbio e as competições estabelecidas entre as BRS e outros microrganismos dificultam esta análise.

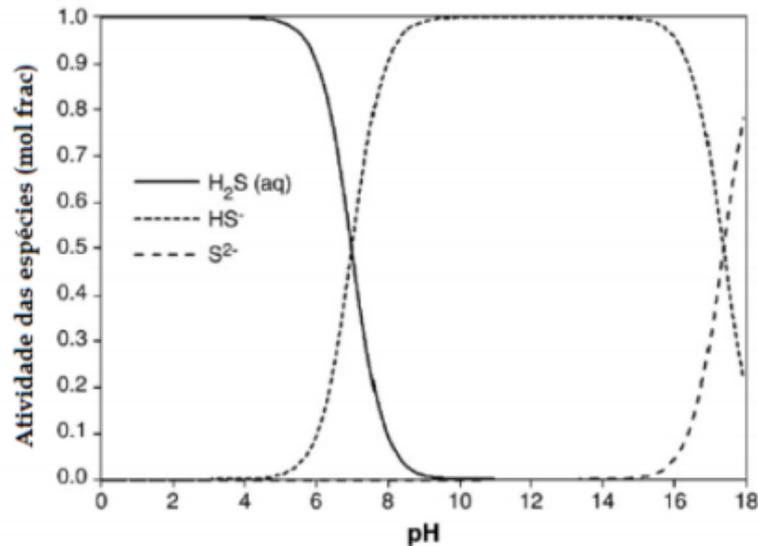


**Figura 3- Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.**

Fonte: Sato (2013, p.19).

Diversos autores citam como fatores preponderantes para a predominância das BRS em relação às metanogênicas o pH do meio e a relação  $DQO/SO_4^{2-}$ . O pH está diretamente relacionado a forma em que a espécie do íon sulfeto apresenta-se em meio aquoso. Em baixo pH há predominância da espécie não dissociada  $H_2S$  (Figura 4).

O  $H_2S$  livre pode causar alta toxicidade nas arqueas metanogênicas ou impedir a estabilidade dos grânulos (RODRIGUEZ, 2010). Em baixos valores de pH a maior concentração de  $H_2S$  impactaram severamente as metanogênicas enquanto as BRS não sofreram inibição (OMIL et al., 1996). Para pH abaixo de 5,5 esperasse a inativação de enzimas das metanogênicas e favorecimento à sulfetogênese (LENS et al., 1998; SPEECE, 1996).



**Figura 4- Equilíbrio do  $H_2S$ ,  $HS^-$  e  $S^{2-}$  em função do pH .**

Fonte: (VEEKEN et al., 2003).

A inibição da metanogênese ocorre de maneira mais acentuada para relações  $DQO/SO_4^{2-}$  menores que 7, mas dependente o pH (CHERNICHARO, 2011). Relações  $DQO/SO_4^{2-}$  menores ou iguais a 2 favorecem as condições de sulfetogênese (ISA et al., 1986). O valor de referência usualmente adotado ( $DQO/SO_4^{2-} = 0,67$ ) é a relação estequiométrica para oxidação completa da matéria orgânica na presença de sulfato (LENS et al., 1998).

A relação  $DQO/SO_4^{2-}$  igual a 2 tem mostrado ótimos valores para o crescimento das BRS e remoção de sulfato (BARBOSA, 2009). Acerbi (2015) avaliou a influência do pH e da relação  $DQO/SO_4^{2-}$ , em dois reatores UASB alimentados com etanol e lactose, para o tratamento de DASM e obteve melhores resultados de remoção de sulfato quando utilizada esta relação.

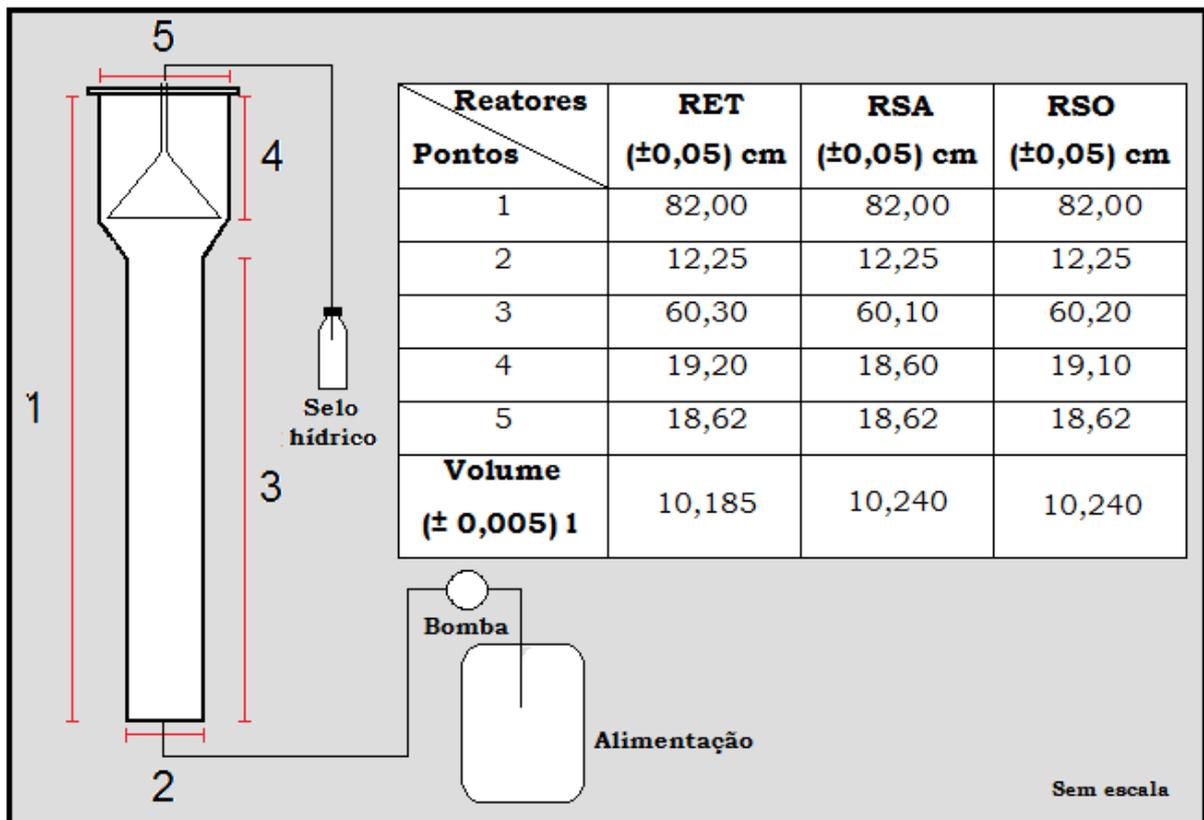
### 3.5 CONSIDERAÇÕES RELEVANTES

Diante a problemática apresentada e a importância do estudo de tecnologias para o tratamento biológico da drenagem ácida de mina, o presente estudo avaliou o uso de três diferentes fontes de carbono (etanol, sacarose e soro de leite) para a redução biológica do sulfato em reatores do tipo UASB. Para isso, foram adotadas estratégias para partida e operação dos sistemas, visando à remoção de sulfato e metais dissolvidos e contribuindo para uma futura utilização do sistema em maiores escalas.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REATORES

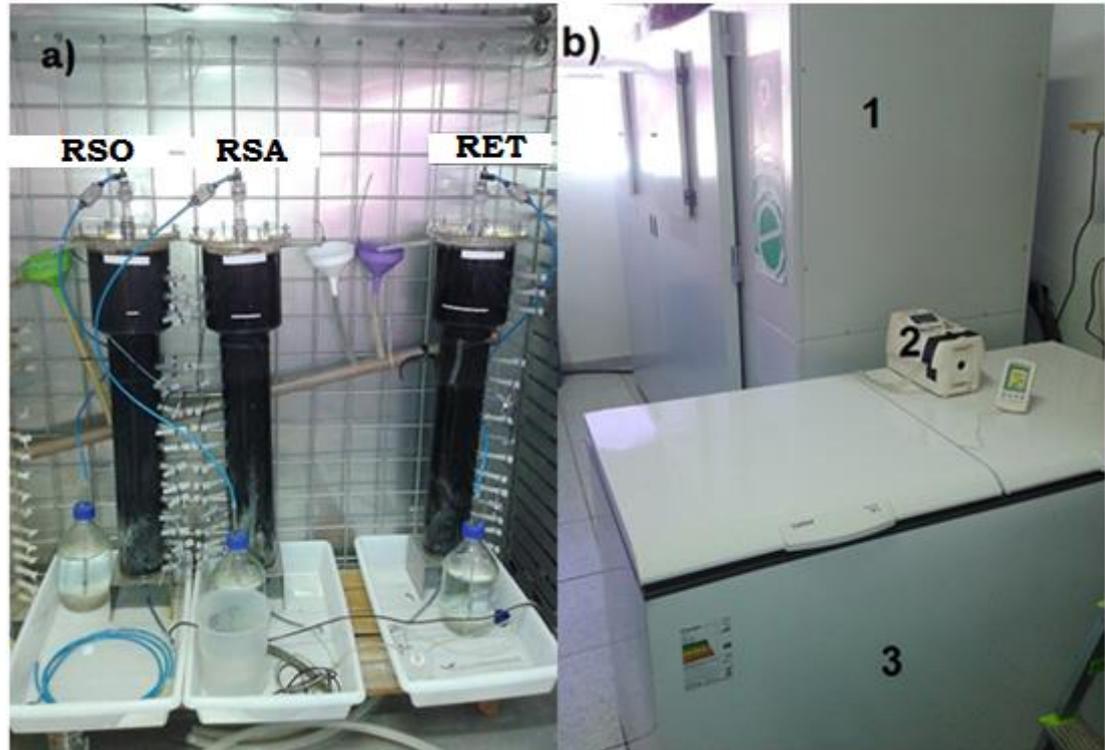
Foi realizada a operação de três reatores UASB, denominados RET, RSA e RSO, em escala de bancada, para o tratamento de drenagem ácida sintética de mina, utilizando-se como fonte externa de carbono etanol, sacarose e soro, respectivamente. Os reatores foram construídos de material acrílico e as dimensões encontram-se na Figura 5. Foram ajustadas as vazões de alimentação para que obtivem-se tempo de detenção hidráulica (TDH) teórico de 24 horas.



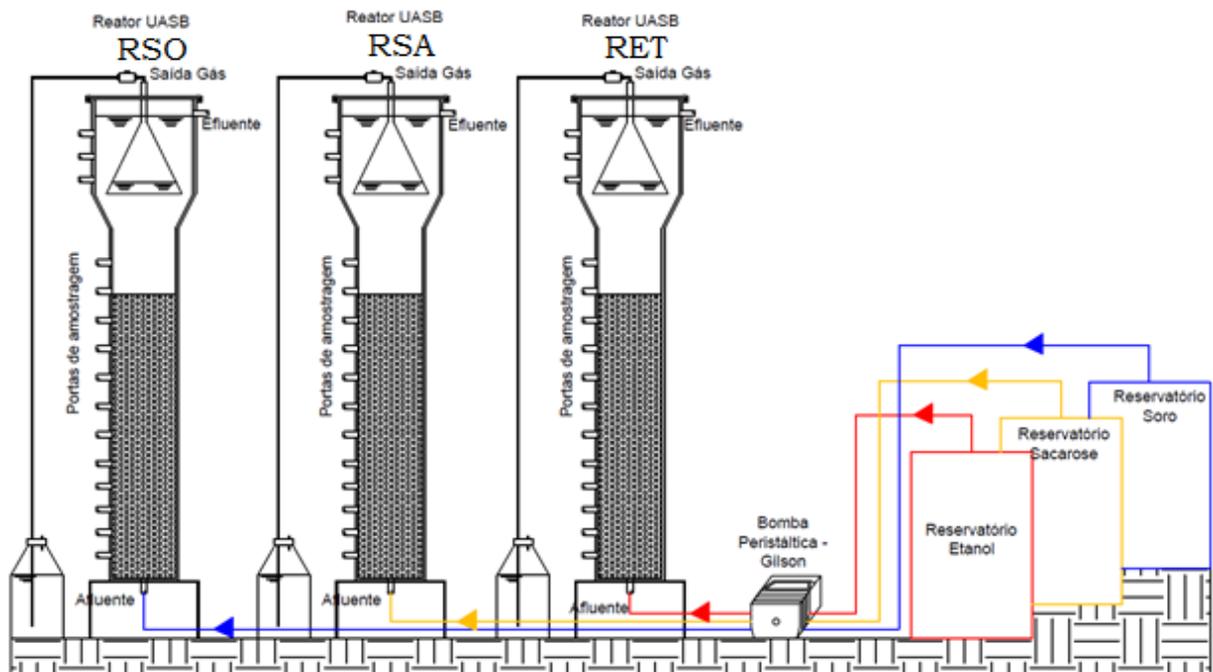
**Figura 5- Representação esquemática dos reatores.**

Fonte: do autor.

Os reatores foram mantidos em câmara climática a 30°C e as águas residuárias sob refrigeração (5 °C), para evitar a acidificação. Para a alimentação dos reatores foi utilizada uma bomba peristáltica da marca *Gilson*. A montagem do aparato experimental pode ser observada nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6-** Aparato experimental: a) Reactores UASB no interior da câmara climática; b) equipamentos utilizados: 1- câmara refrigerada, 2- bomba peristáltica, 3- freezer.  
Fonte: do autor.



**Figura 7-** Montagem e operação do sistema.  
Fonte: do autor.

## 4.2 INÓCULO

O inóculo utilizado é proveniente de reator UASB para tratamento de efluente de abatedouro de aves, pertencente a empresa Avícola Dacar, localizada na cidade de Tietê – SP. Foram utilizados 3 litros de inóculo em cada reator.

## 4.3 DRENAGENS ÁCIDAS SINTÉTICA DE MINA (DASM) E FONTES DE CARBONO

As drenagens ácidas (DASM) foram preparadas com reagentes analíticos para fornecimento de metais e sulfato, além das respectivas fontes de carbono para cada reator (Tabela 3). Foi utilizada água de abastecimento e o pH afluente foi corrigido com ácido sulfúrico 37%. Não foram adicionados fontes externas de nitrogênio e fósforo, nem outros micronutrientes, para verificação de condições de tratamento que reduzissem custos operacionais.

As concentrações dos íons metálicos, sulfato e fonte de carbono seguiram a metodologia proposta no Protocolo experimental, expressos na seção seguinte.

**Tabela 3 - Reagentes utilizados.**

Reagentes	Íons de interesse
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Zn <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Etanol 95% /96° GL
	Sacarose PA.
	Soro de leite em pó

Fonte: Adaptado de Cunha (2015).

Foram utilizados soro de leite em pó da marca Porto Alegre®, Álcool etílico 95%/96° GL e SACAROSE P.A – A.C.S. ambos da marca Synth®. As informações nutricionais referentes ao soro de leite estão na Tabela 4.

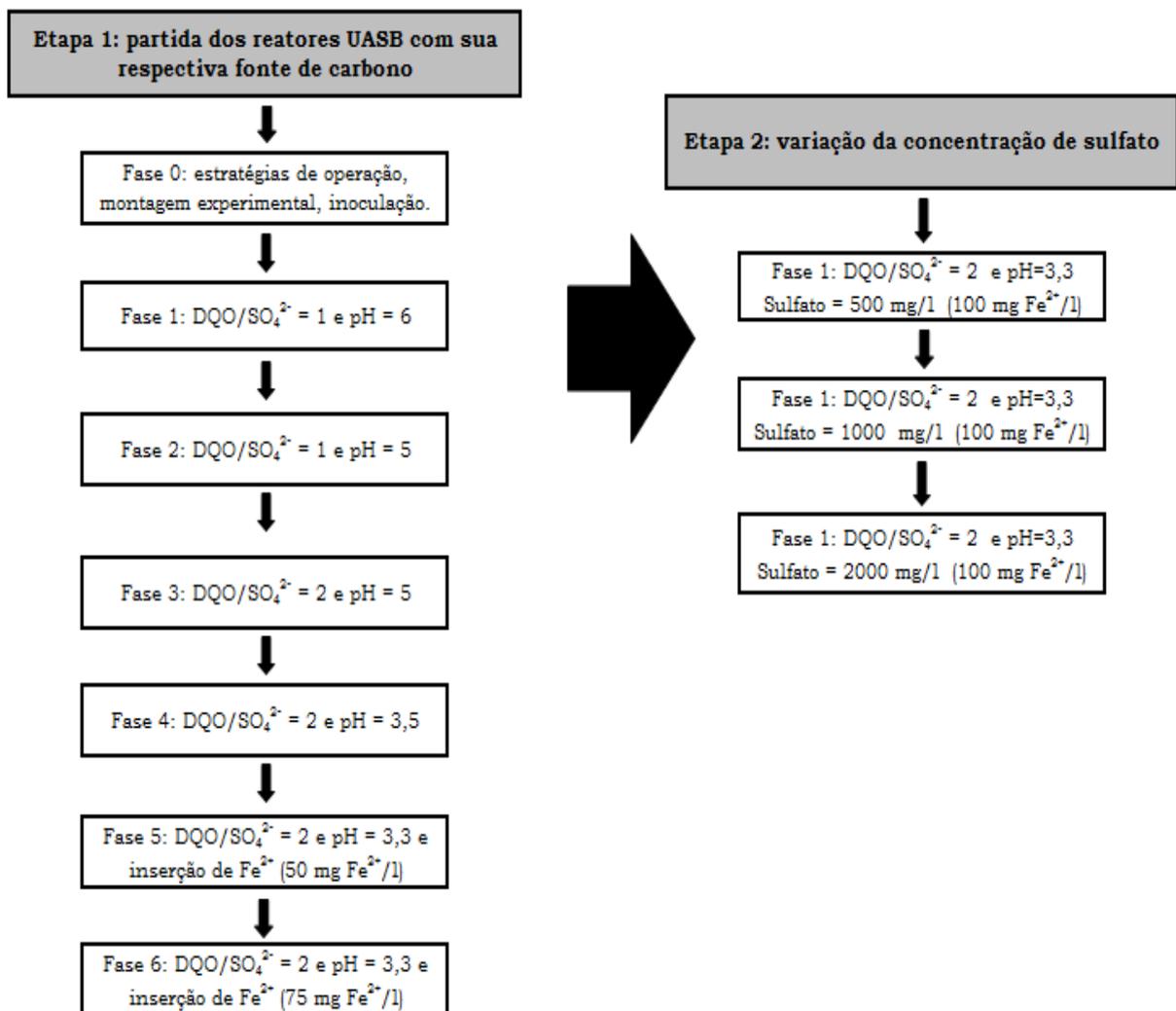
**Tabela 4 - Informações nutricionais do soro de leite em pó (20 g)**

Valor energético	74 Kcal=311 kJ
Carboidratos	15,3g
Proteínas	2,7 g
Gorduras totais	0,2g
Sódio	216 mg

Fonte: Adaptado de: Laticínios Porto Alegre (2016).

#### 4.4 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Para avaliação dos objetivos propostos pela pesquisa, foi estabelecido o protocolo experimental, conforme a Figura 8.



**Figura 8 - Protocolo experimental.**

Fonte: do autor.

O inóculo foi proveniente de UASB utilizado para tratamento de efluente de uma avícola. As características gerais de um efluente de abatedouro de aves são bem distintas as de uma drenagem ácida de mina, sobretudo em relação ao pH e ausência de metais e sulfato dissolvido.

Desse modo, a Etapa 1 teve como objetivo promover a adaptação gradativa do inóculo às condições de tratamento da DASM (partida dos reatores). As DASM foram preparadas conforme descrito na Tabela 5, utilizando-se as respectivas fontes de carbono para cada reator.

**Tabela 5 - Características das DASM para Etapa 1.**

	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	-	-	-	-	50	75
Cu <sup>2+</sup> (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	20	20	20	20	20	20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	500	500	500	500	500	500
DQO (mg/l)	500	500	1000	1000	1000	1000
DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	1	2	2	2	2
pH	6	5	5	3,5	3,3	3,3

Fonte: Adaptado de Cunha (2015).

As mudanças de fases foram realizadas após a estabilidade de parâmetros efluentes: DQO, sulfato e pH.

Na Fase 1 as DASM foram preparadas sem correção de pH (aproximadamente 6) e inserção de cobre e zinco. O pH foi reajustado gradativamente de 6 a 3,3, para possibilitar a aclimação da biomassa e evitar efeitos inibitórios por mudanças bruscas.

A partir da Fase 3, foi utilizada a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$ , por apresentar resultados mais promissores na pesquisa de Pimenta (2014) e confirmada por Acerbi (2015).

O ajuste de pH de 3,5 (Fase 4) para 3,3 (Fase 5) teve como objetivo impedir a oxidação do Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> e impedir a precipitação de metais. O ferro (Fe<sup>2+</sup>) foi dosado gradativamente para evitar efeitos inibitórios à biomassa.

A Etapa 2 iniciou-se com a inserção de 100 mg/l de Fe<sup>2+</sup> nas drenagens. Os reatores foram submetidos à variação da concentração de sulfato afluente sobre a relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> igual a 2 com 3 fases de operação (Tabela 6).

Ao final de cada fase foram realizadas análises de perfil, tomando-se amostras ao longo dos reatores UASB, para DQO, sulfato, sulfeto, pH, metais e ácidos.

**Tabela 6 - Características das DASM para Etapa 2.**

	Fase 1	Fase 2	Fase 3
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	100	100	100
Cu <sup>2+</sup> (mg/l)	5	5	5
Zn <sup>2+</sup> (mg/l)	20	20	20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	500	1000	2000
DQO (mg/l)	1000	2000	4000
DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	2	2
pH	3,3	3,3	3,3

Fonte: Adaptado de Cunha (2015).

#### 4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ATIVIDADES REALIZADAS

As análises físico-químicas foram realizadas para amostras de afluente e efluente conforme as metodologias descritas na Tabela 7.

**Tabela 7 - Análises físico-químicas utilizadas.**

Parâmetros	Método	Referência
pH	4500-H+B (eletrométrico).	
DQO	5220 D (colorimétrico refluxo fechado).	
Sulfato	4500SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -E. (turbidimétrico)	Apha (2012).
Sulfeto total dissolvido	4500 S <sup>2-</sup> (azul de metileno)	
Alcalinidade e ácidos voláteis	Titulométrico.	Ripley e Boyle (1986) Dilallo e Albertson(1961).

Fonte: do autor.

Para as análises de sulfato afluente e efluente, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos, com a finalidade de remover interferentes na análises.

Para análise de DQO, foram realizadas amostras afluente e efluente filtrada e não filtrada, em 0,45 µm. Os resultados referentes à DQO efluente foram tabulados em função da DQO filtrada. Os resultados para DQO não filtrada foram utilizados apenas para controle operacional e estimativa de sólidos no efluente.

Compostos inorgânicos dissolvidos ou particulados podem ser oxidados durante a realização da análise de DQO e comprometer os resultados. Aquino et al. (2006) analisaram a influencia dos íons cloreto, amonium, ferro e sulfeto nos resultados de teste de DQO. Os autores obtiveram coeficientes de correção para os resultados do teste. Quando há presença de sulfetos no efluente o coeficiente estequiométrico obtido para correção foi 1,1g DQO/gSulfeto. Desse modo, foi adotado esse coeficiente para correção dos resultados

efluentes de DQO. Os autores obtiveram correlações entre interferências nos resultados da análise decorrentes de formação de sulfetos metálicos. No entanto, essa correção não foi realizada devido à dificuldade de quantificar os mesmos nas amostras efluentes.

As análises de sulfeto na fase líquida foram realizadas para amostras filtradas e não filtradas, 0,45  $\mu\text{m}$ . As amostras não filtradas foram utilizadas para confecção de gráficos e quantificação da concentração de sulfetos na fase líquida. Já as amostras filtradas, foram utilizadas para correção dos valores referentes à DQO efluente filtrada.

O monitoramento dos parâmetros e as atividades experimentais realizadas estão expressos na Tabela 8.

**Tabela 8 - Rotina de laboratório**

<b>Atividades e análises</b>	<b>Frequência semanal</b>
Preparo de meio	2 vezes
DQO, sulfato, sulfeto, pH.	2 vezes
Alcalinidade e ácidos	1-2 vezes
Preservar amostras: biogás, ácidos orgânico, metais.	2 vezes
Manutenção dos reatores	1 vez – quinzenal
Preparo de curvas, soluções.	Quando necessário
Análise de dados	1 vez- quinzenal

Fonte: do autor.

#### 4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As curvas de calibração foram preparadas conforme a metodologia indicada por Ellison; Barwick e Farrant (2009).

Valores de outlier para amostras afluentes foram verificados pelo Critério de Chauvenet (VUOLO, 1996).

Os cálculos e construções dos gráficos foram realizados no software Excel e os Box Plot no *SciDaves*. Também se utilizou o software Past para realização de análise estatística.

Foi utilizada estatística descritiva (média, máximo, mínimo e desvio padrão) conforme proposto por Moretin (1987).

Para um número reduzido de amostras a utilização do desvio padrão torna a representação dos resultados da média menos precisos. Para estes casos é mais indicado a utilização do intervalo de confiança (IC). Um IC de 95% fornece um intervalo no qual há 95% de chances para cobertura do valor verdadeiro (RIBEIRO JR, 2008). O IC pode ser obtido conforme a Equação 18.

$$IC = X_m \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

Em que:  $X_m$  = média,  $t$  = t de Student (n-1 graus de liberdade),  $S$  = desvio padrão e  $n$  = número amostral.

Foi realizada a verificação da normalidade aparente dos dados pelo método de Shapiro-Wilk, para escolha de testes estatísticos apropriados.

O teste de variância ANOVA, foi utilizado para comparar as fases de operação para cada reator e o desempenho por fase entre reatores diferentes. Foram avaliadas as semelhanças estatísticas entre as médias das amostras de interesse, para o nível de significância de 95% (MORETIN, 1987).

O teste t- pareado foi utilizado para verificar se haviam modificações entre amostras afluente e efluente para determinada fase de um reator.

Também se utilizaram os testes de Tukey e t-não pareado, para a avaliação de diferenças entre os grupos após a aplicação de ANOVA.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ETAPA 1: PARTIDA DOS REATORES

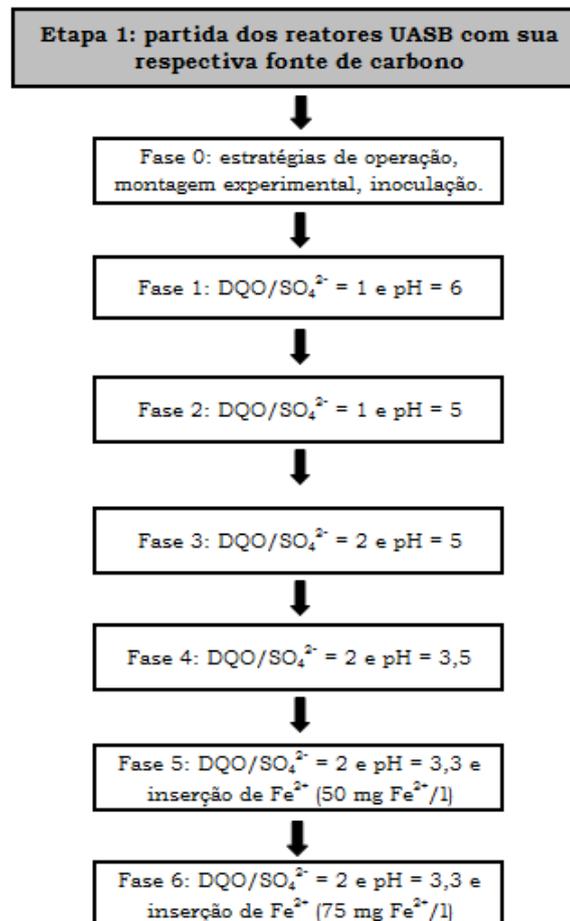
A Etapa 1 teve como objetivo a adaptabilidade gradual do inóculo às condições de tratamento da DASM. Esta primeira etapa teve duração de 371 dias, sendo os 35 primeiros destinados à montagem e melhorias dos sistemas e 336 dias de operação, expressos na Tabela 9.

**Tabela 9 - Duração das fases da Etapa 1**

	Fase 0	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Total
Dias	35	48	31	73	84	56	44	371

Fonte: do autor.

As mudanças de fase foram realizadas após a estabilização dos resultados referentes à remoção de DQO e sulfato. A Figura 9 apresenta as características das fases da Etapa 1.



**Figura 9 - Características gerais da Etapa 1.**

Fonte: do autor.

### 5.1.1 Fase 0 (início)

A Fase 0 teve como objetivo o planejamento e montagem do experimento, com duração de 35 dias. Foi montado todo o aparato experimental e realizados testes, operando os reatores com água, para avaliação da pressurização, vazão, tempo de detenção hidráulica e detecção de possíveis vazamentos.

Os sistemas foram revisados e realizadas as melhorias necessárias. Foram instaladas conexões de engate rápido nos terminais do separador trifásico e coletor de biogás, com a finalidade de possibilitar manutenção no sistema em operação, sem que ocorra a depressurização dos reatores, também foi instalado selo hídrico em cada reator (Figura 10).

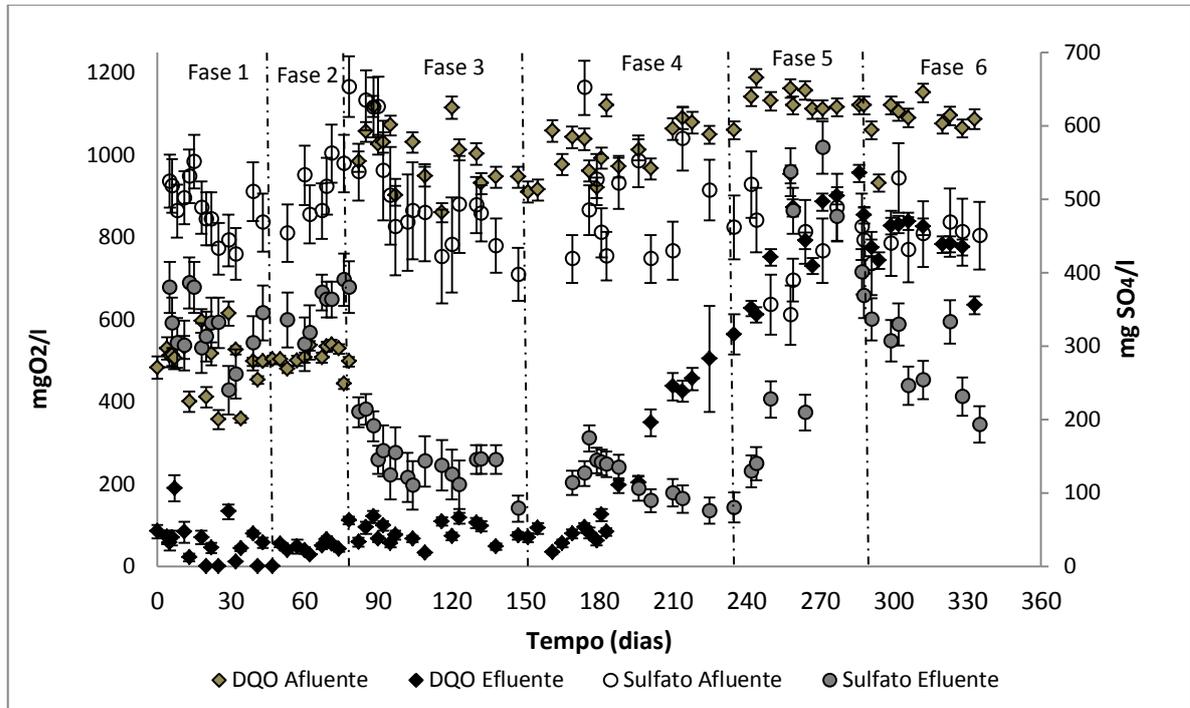


**Figura 10 - Melhorias realizadas no sistema a) conexão de engate rápido, b) mecanismo de manobra dos reatores, c) selo hídrico.**

Fonte: do autor.

### 5.1.2 Resultados para o reator alimentado com etanol (RET)

Os valores para afluente e efluente das análises de DQO e sulfato encontram-se na Figura 11.



**Figura 11- Resultados para DQO e sulfato, Etapa 1 em RET.**

Fonte: do autor.

Para um melhor entendimento, os resultados experimentais para DQO e sulfato, estão expressos na Tabela 10 em relação às remoções médias obtidas.

**Tabela 10 - remoções médias de DQO e sulfato, RET.**

Fase	DQO (mg/l)		Sulfato (mg/l)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1 (n=18)* (n=14)**	87,7	9,4	34,1	6,6
2 (n=11)* (n=8)**	90,7	5,4	32,7	7,2
3 (n=17)* (n=17)**	92,0	2,6	71,3	5,0
4 (n=17)* (n=12)**	78,2	17,3	76,1	6,8
5 (n=12)* (n=11)**	28,2	10,7	26,1	28,6
6 (n=9)* (n=7)**	27,5	5,9	41,5	10,1

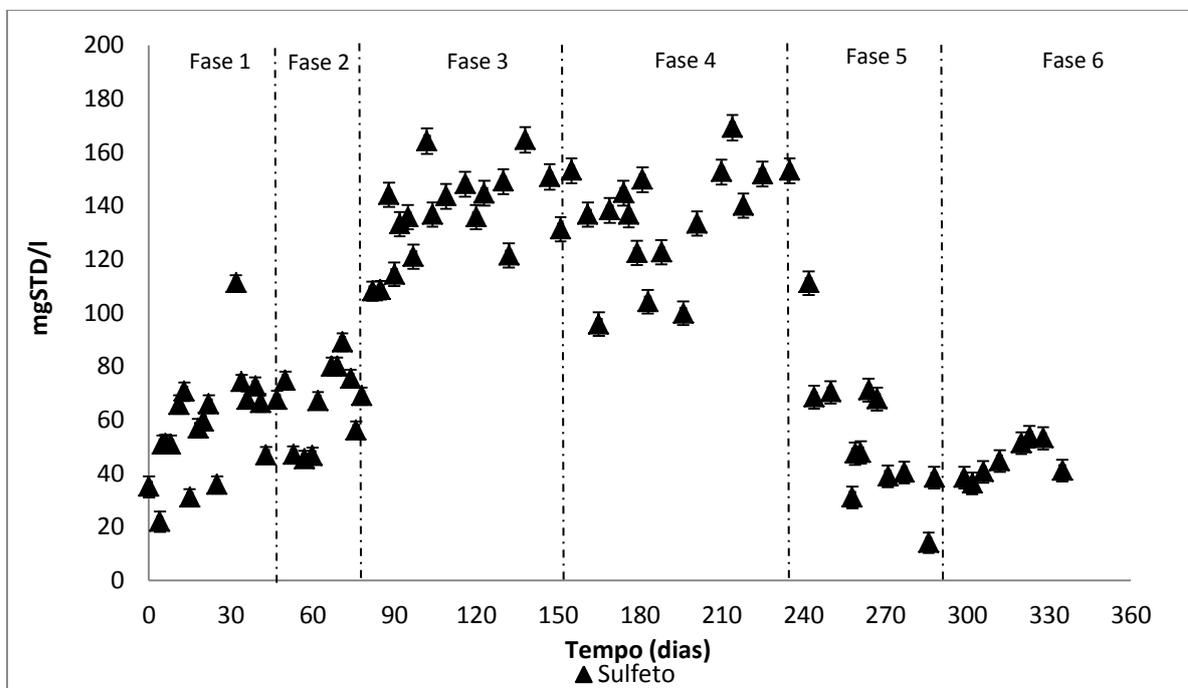
Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.

As condições operacionais estabelecidas nas duas primeiras fases, em relação ao pH (6 e 5) e relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , favoreceram às condições de metanogênese ao consórcio

microbiano. Houve elevada remoção de matéria orgânica com valores médios próximos a 90% e baixas reduções de sulfato (inferiores a 40%). Também ocorreram baixas concentrações de sulfeto na fase líquida (Figura 12), com valores médios para as Fases 1 e 2, respectivamente, 57,8 mg/l e 66,3 mg/l.

Vieira (2014) utilizou o mesmo inóculo e fonte de carbono em um reator de bateladas sequenciais (ASBR), para tratamento de DASM. A primeira fase de operação da autora apresentou semelhanças com a Fase1 deste trabalho, pH afluente médio =  $6,39 \pm 0,09$  e relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , porém sem adição de metais. As eficiências obtidas para remoção de DQO e sulfato foram  $(91,7 \pm 2,4)\%$  e  $(38,5 \pm 3,7)\%$ , respectivamente, próximos aos valores encontrados nesta pesquisa.



**Figura 12 - Sulfeto total dissolvido (STD), Etapa 1 em RET.**

Fonte: do autor.

Na Fase 3 a composição afluente foi modificada dobrando-se a quantidade de etanol e estabelecendo-se  $DQO/SO_4^{2-} = 2$  em  $pH = 5$ . O sistema respondeu sensivelmente às modificações, dobrando a remoção média de sulfato ( $71,3 \pm 5,0\%$  obtida nas fases anteriores, sem prejuízo na remoção de DQO ( $92,0 \pm 2,6\%$ ). O sistema promoveu, conseqüentemente, elevação de sulfeto na fase líquida, para valores médios de 116,3 mg/l.

O baixo valor de pH estabelecido na Fase 4, levou a gradativa perda de eficiência na remoção de matéria orgânica, conforme apresentado na Figura 11. A remoção média de

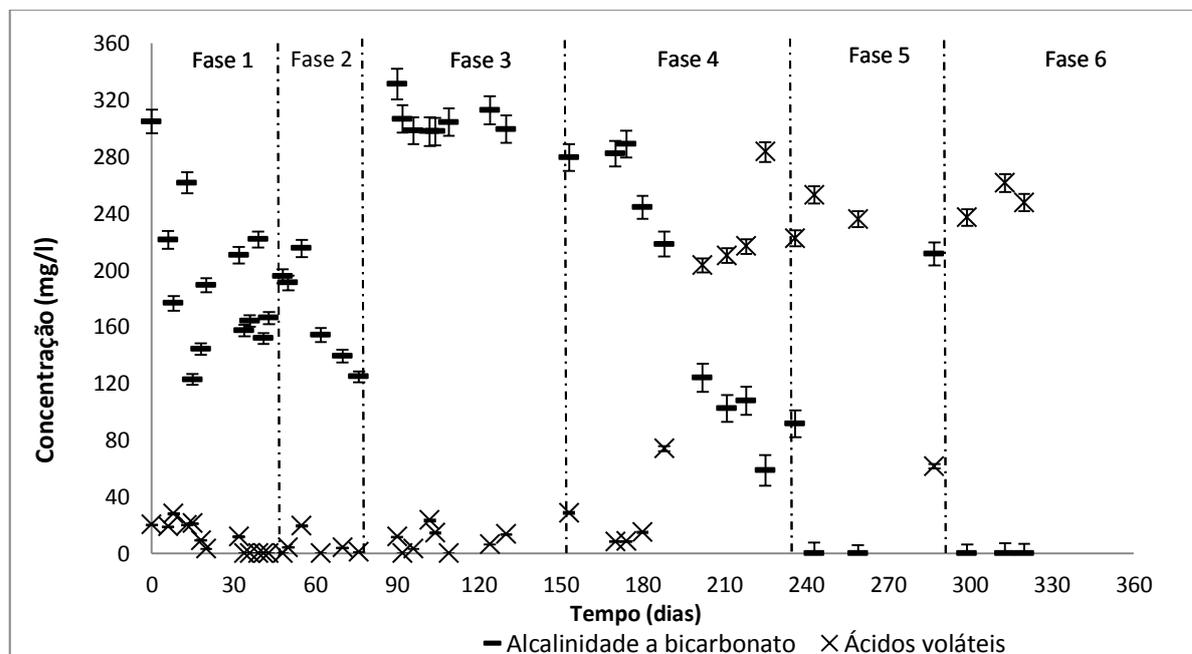
sulfato ( $76,1 \pm 6,8$ ) % foi próxima a da Fase 3, considerando-se os erros. O comportamento sugere o favorecimento de BRS oxidadoras incompletas no reator.

Em reatores com a utilização de etanol com fonte de carbono grande parte das bactérias redutoras de sulfato podem realizar preferencialmente a oxidação incompleta (HANSEN, 1994). Além disso, a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$  favorece o crescimento desse tipo de BRS (BARBOSA, 2009).

A relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$  tem sido relatada com altas eficiências de remoção de sulfato para BRS incompletas por estar próxima ao valor estequiométrico que é 1,92 (PIMENTA, 2014). O favorecimento de BRS incompletas resulta em elevações na DQO efluente devido a acúmulo de ácido acético no efluente.

A geração de alcalinidade pode ser obtida por processos biológicos como a metanogênese e a sulfetogênese, possibilitando o tamponamento do meio e evitando mudanças bruscas de pH. A avaliação da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais são variáveis fundamentais para o monitoramento de sistemas anaeróbios (RIBAS et al., 2007).

Analisando-se as três primeiras fases de operação, observa-se a produção de alcalinidade à bicarbonato ( $mgCaCO_3/l$ ) e os baixos valores para ácidos voláteis ( $mgHAc/l$ ) (Figura 13). A Fase 3 apresentou os melhores resultados em relação a geração de alcalinidade.



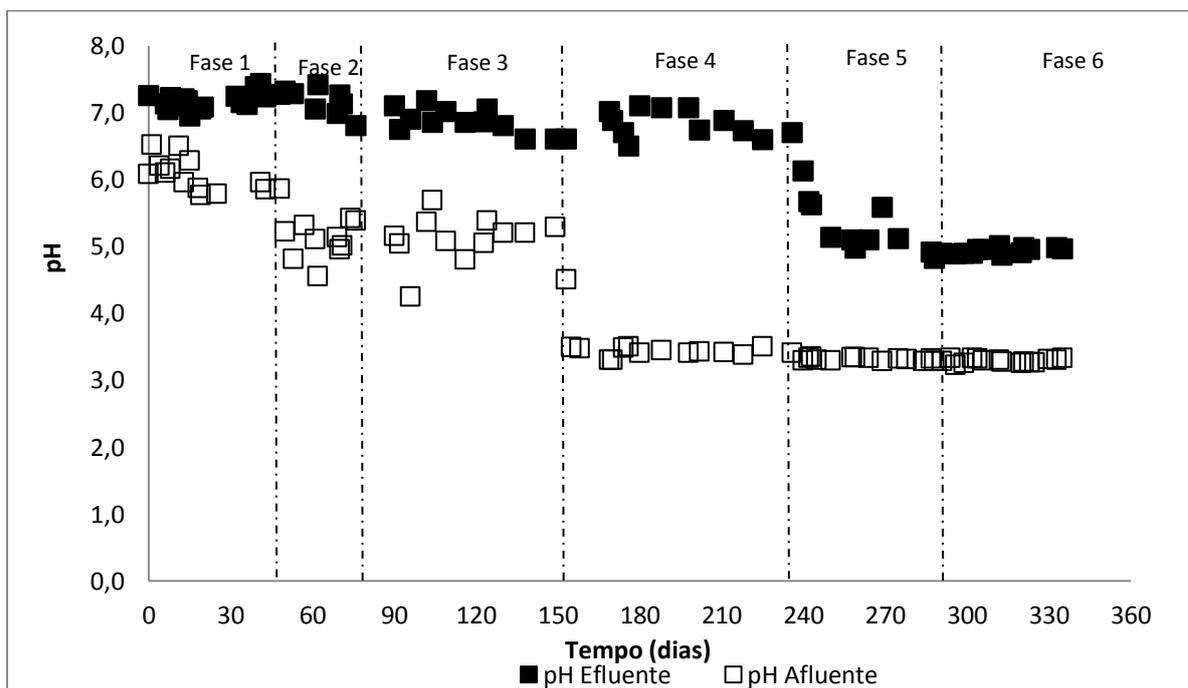
**Figura 13 - Alcalinidade e ácidos, Etapa 1 em RET.**

Fonte: do auto

Para a Fase 4, ocorreram sensíveis mudanças no comportamento do reator em relação geração de alcalinidade e ácidos. Observa-se a gradativa queda na produção de alcalinidade juntamente com o aumento da produção de ácidos. Este comportamento sugere o estabelecimento das BRS de oxidação incompleta e a elevação de ácidos pode ser decorrente da geração de ácido acético no sistema.

O acúmulo de ácido acético foi observado por diversos autores, em que houve o predomínio das BRS de oxidação incompleta (ACERBI, 2015; BERTOLINO et al., 2012; LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007). O acúmulo pode ocorrer por estabelecimento de BRS capazes de produzi-lo e em relação as que são capazes de oxidá-lo (PIMENTA, 2014).

A produção de alcalinidade a bicarbonato no sistema (Figura 13), presente nas 4 primeiras fases de operação, possibilitou a elevação do pH efluente da drenagem para valores próximos a 7. Os resultados podem ser analisados na Figura 14 e os valores médios encontram-se na Tabela 11. Observa-se que os valores de pH efluente não sofreram mudanças bruscas mesmo após as modificações da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  e pH afluente.



**Figura 14 - pH afluente e efluente, Etapa 1 em RET.**

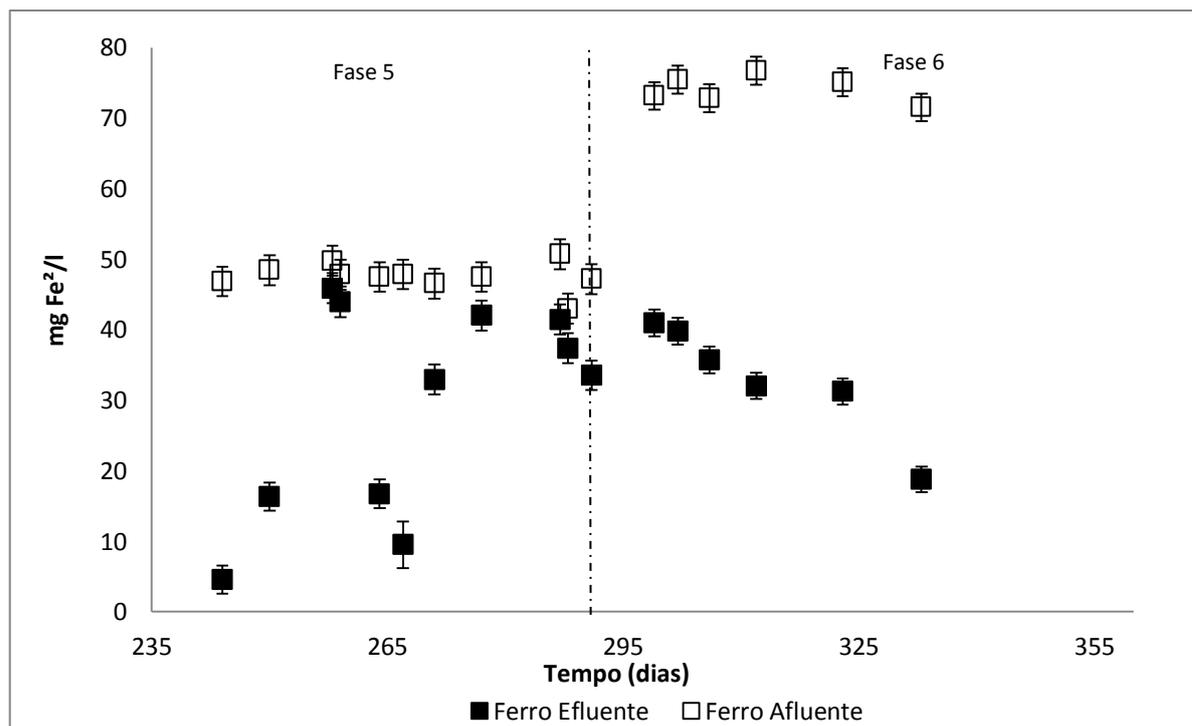
Fonte: do autor.

		pH afluente	pH efluente
Fases		Média	Média
1	(n= 14)* (n=17)**	6,1	7,2
2	(n=10)* (n=8)**	5,1	7,1
3	(n=13)* (n=13)**	5,1	6,9
4	(n=14)* (n=12)**	3,4	6,8
5	(n=15)* (n=12)**	3,3	5,2
6	(n=15)* (n=12)**	3,3	4,9

Nota: número de amostras pH: \*afluente e \*\*efluente.

Fonte: do autor.

A adição de  $\text{Fe}^{2+}$  foi realizada na Fase 5 devido ao pH 3,3 manter a espécie química sem oxidação a ferro férrico  $\text{Fe}^{3+}$ . Os resultados para o íon ferroso encontram-se na Figura 15.



**Figura 15 - Ferro afluente e efluente, Etapa 1 em RET.**

Fonte: do autor

Metais como ferro, cobre e zinco são apontados com um dos micronutrientes importantes para transporte de elétrons, metal-enzima, proteínas (HAO et al., 2014), mas altas concentrações podem causar efeitos deletérios (MARTINS et al., 2009). Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  inferiores a 400 mg/l não tem sido relatadas como tóxicas para BRS

(MARTINS et al., 2009; TARAK et al., 2004). Garcia et al (2001) verificaram, para culturas de BRS, boa tolerância a concentração de 30 mg/l de  $Fe^{2+}$ .

No entanto, ao adicionar 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  na composição da DASM houve grande impacto e modificação no comportamento do reator, sobretudo em relação à remoção de DQO e sulfato (Figura 11). As remoções de DQO e sulfato foram reduzidas a um terço das verificadas na Fase 4 (Tabela 11).

Para verificar o efeito da adição de ferro no tratamento da DASM foi realizado o teste t-pareado, com nível de significância de 95% ( $\alpha=0,05$ ), para amostras afluente e efluente das variáveis DQO e sulfato. Para a DQO o p-valor encontrado foi de  $2,92 \cdot 10^{-6}$  (p-valor  $< 0,05$ ), mostrando que ocorreu remoção de matéria orgânica, apesar da queda de eficiência. No entanto, em relação à remoção de sulfato, o p-valor encontrado foi 0,180 (p-valor  $> 0,05$ ), mostrando que não ocorreram modificações significativas entre as amostras afluente e efluente, ou seja, não houve remoção de sulfato pelo UASB. A remoção média de sulfato para a Fase 5 foi de  $(26,1 \pm 28,6)\%$ , mostrando que não houve eficiência no tratamento.

A baixa redução biológica do sulfato ocasionou queda na produção de sulfeto (Figura 12), prejuízos na geração de alcalinidade e acúmulo de ácidos (Figura 13) o que refletiu diretamente na queda do pH efluente (Figura 14). A instabilidade na remoção de ferro (Figura 15) aliada a queda de performance do reator, indica o processo de adaptação para as novas condições afluentes impostas. Embora a adição de 50 mg/l de  $Fe^{2+}$  seja inferior ao valor indicado como nocivo às BRS (400 mg/l de  $Fe^{2+}$ ), podem ter ocorrido modificações no consórcio microbiano, mesmo que temporárias.

Beli (2014) realizou análises de microbiologia molecular em amostras de grânulos de BRS de reator em batelada sequencial (ASBR), tratando DASM com as mesmas concentrações de cobre e zinco, mas com o dobro do íon ferroso. O autor realizou análises antes e após a inserção do íon ferroso e verificou que houve diminuição na diversidade microbiana do reator, com adição do íon metálico. Do mesmo modo, Ghosh et al. (2012) observaram modificações temporais nas comunidades microbianas após modificação de pH e concentração de ferro em drenagem ácida de mina.

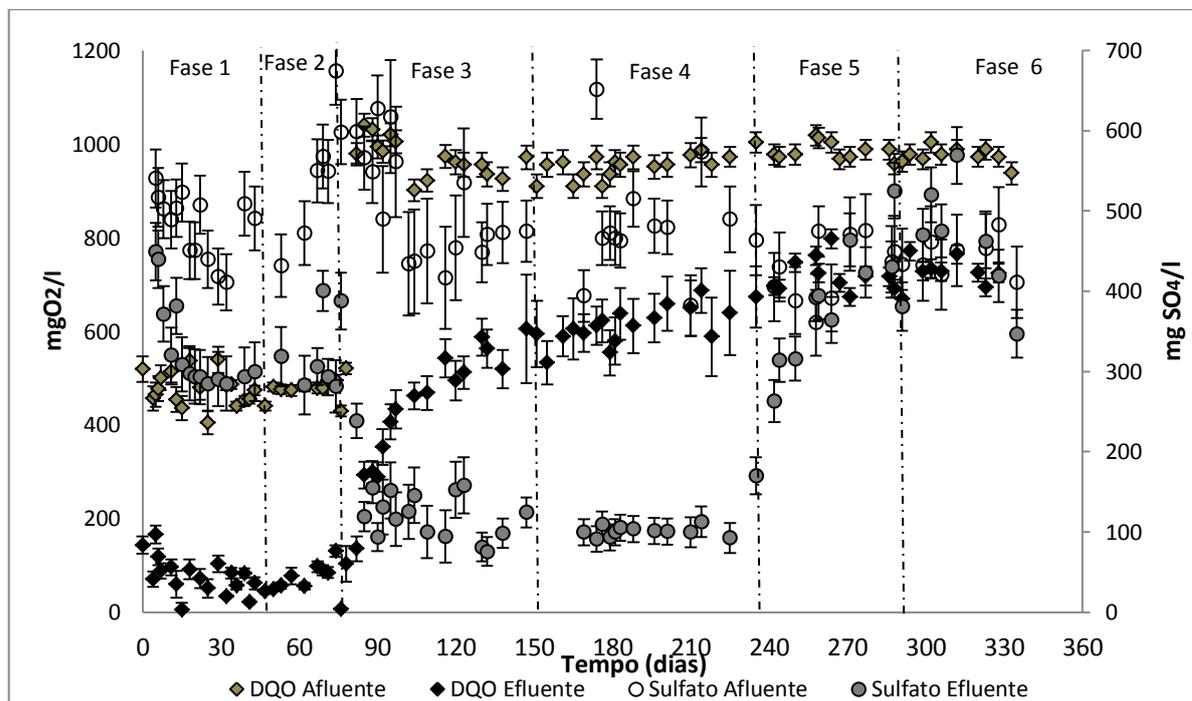
Após 56 dias de alimentação com 50 mg/l de ferro a concentração de íon ferroso foi aumentada para 75 mg/l de  $Fe^{2+}$ , na Fase 6. Realizando-se o teste t-pareado para DQO, obteve-se p-valor igual a  $1,40 \cdot 10^{-6}$ , mostrando que houve remoções significativas de matéria orgânica pelo sistema, com eficiência média de remoção igual a  $(27,5 \pm 5,9)\%$ . Da mesma forma, foi realizado o teste t-pareado para as amostras de sulfato. O p-valor encontrado

$3,0 \cdot 10^{-5}$  ( $p\text{-valor} < \alpha$ ), indicou que ocorreram mudanças significativas entre as amostras afluente e efluente. O sistema apresentou melhora na remoção de sulfato, com remoção média de  $(41,5 \pm 10,1)\%$ .

Em função da produção de ácidos e ausência de alcalinidade à bicarbonato, o pH efluente manteve-se baixo com valor médio de 4,93. Valores com pH na faixa de 5 podem ser decorrentes da acumulação de ácido acético que tampona o meio nessa faixa de pH, por apresentar  $pK_a$  4,76 (ACERBI, 2015). A remoção gradativa de ferro e a maior eficiência para remoção do íon ferroso podem sugerir o processo de estabilização da biomassa às novas condições afluentes.

### 5.1.3 Resultados para reator alimentado com sacarose RSA

Os valores referentes à DQO e sulfato, afluente e efluente, para RSA estão apresentados na Figura 16.



**Figura 16 - Resultados para DQO e sulfato, Etapa 1 em RSA.**

Fonte: do autor.

A Tabela 12 apresenta os resultados para DQO e sulfato em termos de remoção média.

Tabela 12 - remoções médias de DQO e sulfato, RSA.

Fase	DQO (mg/l)		Sulfato (mg/l)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1 (n= 18)* (n=14)**	82,9	7,9	31,8	8,7
2 (n=11)* (n=8)**	84,6	6,9	40,0	10,9
3 (n=17)* (n=17)**	53,7	14,8	74,5	6,6
4 (n=17)* (n=12)**	35,7	3,8	77,6	5,3
5 (n=12)* (n=11)**	27,2	2,9	11,9	11,6
6 (n=9)* (n=7)**	25,6	2,7	4,1	7,0

Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.

Os resultados das duas primeiras fases de operação, expressos na Figura 16 e Tabela 12, indicam a predominância da metanogênese na degradação anaeróbia. Os valores médios de remoção de matéria orgânica superaram 80%, enquanto para sulfato estiveram entre 30 e 40%. As concentrações médias de sulfeto total dissolvido (Figura 17) foram 51,9 mg/l e 72,2 mg/l, para as fases 1 e 2, respectivamente.

Lopes et al. (2007b) obtiveram eficiências médias de remoção de sulfato entre 25-30% utilizando-se a sacarose em reator termofílico (55°C) e pH igual a 6, com a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ .

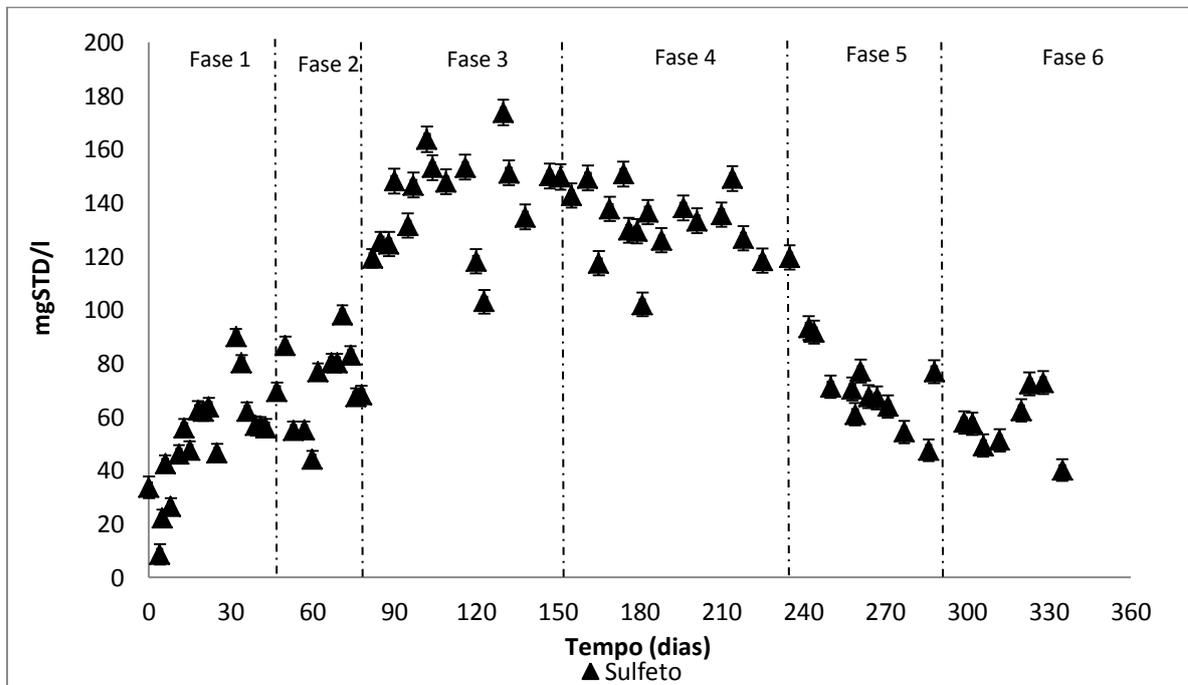


Figura 17 - Sulfeto total dissolvido (STD), Etapa 1 em RSA.

Fonte: do autor.

O inóculo é proveniente de reator metanogênico mesofílico para o tratamento de efluentes de avícola, não apresentando utilização prévia para remoção de cargas de sulfato. A utilização de lodos com essa característica em UASB poderia apresentar vantagens para o estabelecimento de arqueias metanogênicas, pois provavelmente as BRS estariam em menor número e teriam maior propensão a serem arrastadas hidraulicamente (GALAVOTI, 2003).

Além disso, a competição por substratos é um fator determinante nos produtos finais da degradação anaeróbia. A degradação da sacarose em condições ácidas pode gerar acetato e hidrogênio (Eq. 17). A competição entre metanogênicas e BRS foi relatada em diversos estudos. O acetato é um importante substrato para metanogênese, precursor de aproximadamente 70% da geração de metano, além de ser fonte de carbono na redução do sulfato (MIZUNO et al., 1998). A utilização de hidrogênio por BRS e metanogênicas foi relatada em estudo realizado por Sipma et al. (1999).

Estudos realizados utilizando a sacarose como fonte de carbono para BRS concluíram que a chave para conversão do sulfato está na geração de hidrogênio, que é utilizado doador de elétrons (GREBEN et al., 2000; SIPMA et al., 1999).

Outro fator que pode influenciar na competição entre BRS e metanogênicas é a relação  $DQO/SO_4^{2-}$ . Lopes et al. (2010) avaliaram o efeito da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  (4 e 1) na redução de sulfato em reator termofílico (55°C) utilizando-se a sacarose como fonte de carbono em pH 5. Com a redução da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  de 4 para 1, o sistema reduziu a produção de hidrogênio e retomou a produção de metano.

Com a modificação relação  $DQO/SO_4^{2-}$  para 2, na Fase 3, as eficiências médias de remoção de DQO e sulfato foram  $(53,7 \pm 14,8)\%$  e  $(74,5 \pm 6,6)\%$ , respectivamente. A concentração média de sulfato total dissolvido atingiu o valor médio de 140,7 mg/l. O aumento na eficiência de remoção de sulfato e consequente elevação da DQO afluente sugerem que a degradação da sacarose na presente pesquisa é realizada, preferencialmente, pela Eq. 17.

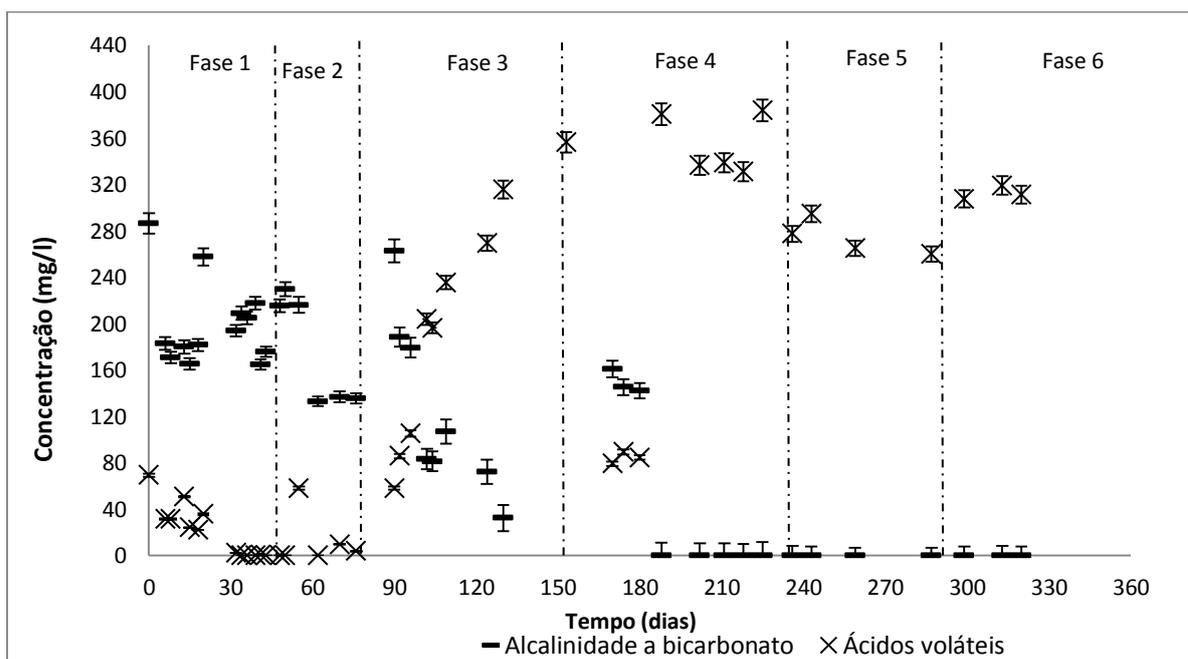
Desse modo, a elevação da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  por meio de fornecimento de matéria orgânica, gera maior aporte de elétrons produzindo mais hidrogênio, porém com acúmulo de acetato. Ensaio de atividade com sacarose realizados por Sipma et al. (1999) mostraram que o maior produto gerado na degradação da sacarose foi o acetato, que se acumulou no meio por não ter sido utilizado como substrato pelas BRS.

Outra hipótese é que também possa ter ocorrido a redução do sulfato por via incompleta, pois este grupo de BRS além de produtos intermediários pode utilizar hidrogênio

como fonte de elétrons (SANT'ANNA JUNIOR, 2013). Em casos em que a oxidação da matéria orgânica não é realizada completamente é necessário um maior aporte de substratos para fornecimento de elétrons para redução do sulfato, necessitando-se de relações  $DQO/SO_4^{2-}$  superiores à relação estequiométrica (BERTOLINO, 2012). Como resultados da oxidação incompleta, têm-se o acúmulo de acetato no efluente. Em estudos realizados por Mizuno et al. (1998), o elevado incremento de acetato e 2-pentanol efluente foi associado a possível oxidação incompleta por BRS.

Além disso, à medida que ocorre o aumento da produção de  $H_2S$  na fase líquida, pode ocorrer a inibição de arqueia metanogênicas acetoclásticas, refletindo também em acúmulo de acetato no meio (MIZUNO et al., 1998).

A elevação no acúmulo de ácidos orgânicos na Fase 3, pode ser o proveniente do acúmulo de ácido acético no meio. Os resultados podem ser observados na Figura 18 em que alcalinidade a bicarbonato é dada em (mgCaCO<sub>3</sub>/l) e ácidos (mgHAc/l).

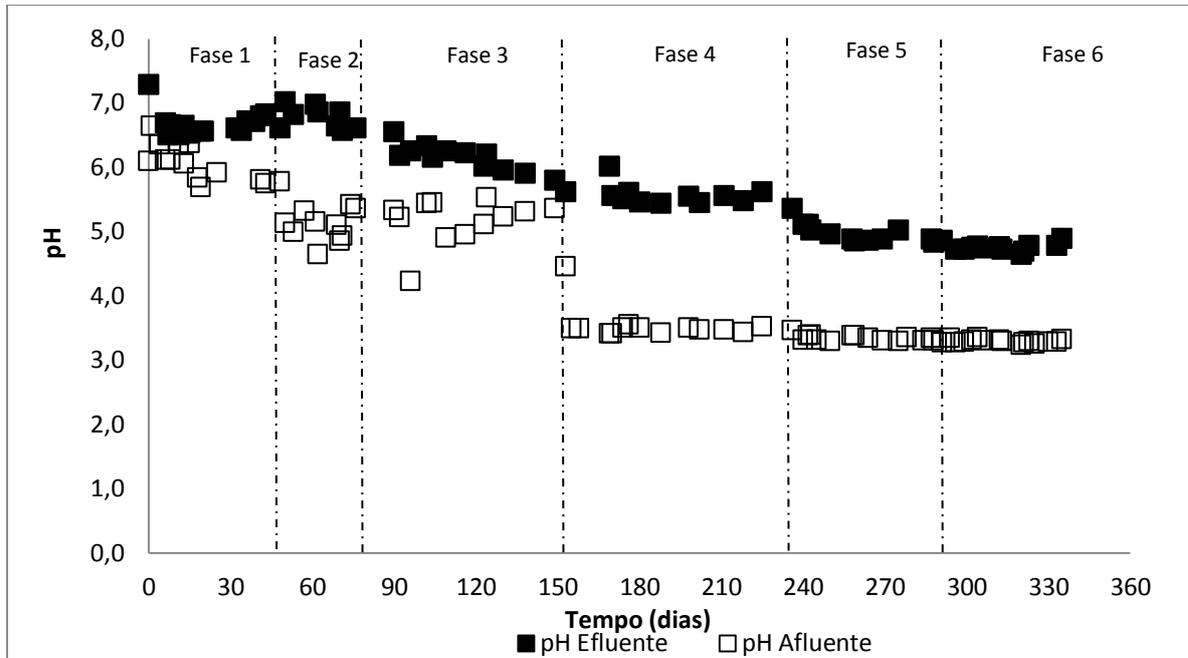


**Figura 18 - Alcalinidade e ácidos, Etapa 1 em RSA.**

Fonte: do autor.

De acordo com a Equação 17, têm-se durante a produção de hidrogênio a geração de  $4CH_3COO^-$ ,  $4HCO_3^-$  e  $8H^+$ . No entanto, para cada mol de sulfato reduzido (Eq. 15) são consumidos apenas 1 mol de  $H^+$  dos 8 produzidos, além do residual de 4 moles de acetato gerado, podendo resultar em queda do pH efluente.

Devido à queda na produção de alcalinidade e ao acúmulo de ácidos (Figura 18), houve a gradativa queda do pH, chegando ao valor médio próximo de 6. A Figura 19 apresenta os valores de pH afluente e efluente para a partida do reator e os valores médio, para cada fase, encontram-se na Tabela 13.



**Figura 19 - pH afluente e efluente, Etapa 1 em RSA.**

Fonte: do autor.

**Tabela 13 - Valores médios para pH afluente e efluente, RSA.**

Fase		pH afluente	pH efluente
		Média	Média
1	(n= 14)* (n=17)**	6,1	6,7
2	(n=10)* (n=8)**	5,1	6,8
3	(n=13)* (n=13)**	5,1	6,1
4	(n=14)* (n=12)**	3,5	5,6
5	(n=15)* (n=12)**	3,3	4,9
6	(n=15)* (n=12)**	3,3	4,7

Fonte: do autor.

Modificando-se o pH afluente para 3,5, na Fase 4, houve prejuízos na remoção de DQO, atingindo os valores médios de  $(35,7 \pm 3,8)\%$ , enquanto a redução média de sulfato foi de  $(77,6 \pm 5,3)\%$ . Além do baixo valor de pH afluente, a concentração de sulfeto na fase líquida, com valores médios superiores a 130 mg/l, podem inibir as metanogênicas. As metanogênicas são menos susceptíveis ao sulfeto do que BRS, quando competem por substratos (LOPES, 2007b).

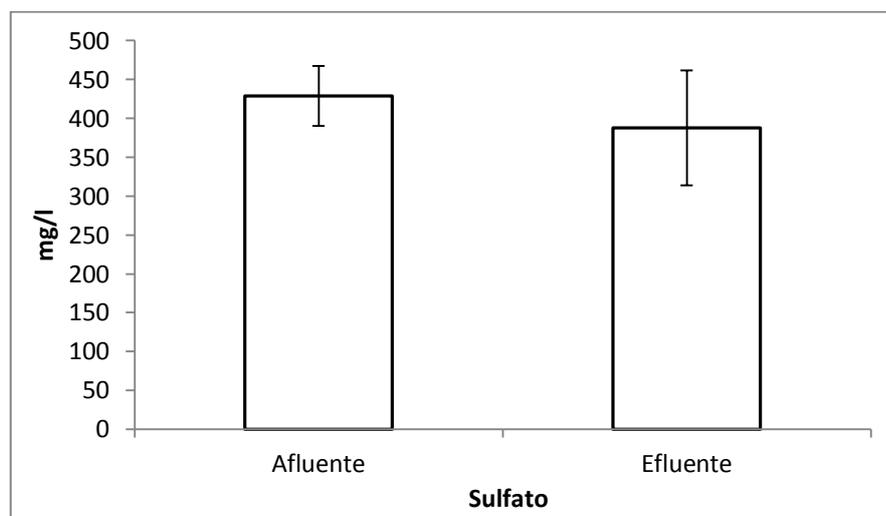
Após a inserção de 50 mg Fe<sup>2+</sup>/l na Fases 5 (Figura 19), o sistema foi severamente prejudicado. Embora os valores de Fe<sup>2+</sup> estivessem abaixo dos referenciados como nocivos (400 mg/l), houve queda de desempenho em todos os parâmetros analisados.

Assim como em RET, a adição do íon metálico pode ter promovido inibição ou modificação do consórcio microbiano, como observado por Beli (2014) e Glosch et al. (2012).

Para verificar os possíveis impactos da adição de ferro no sistema foram realizados testes de t-pareado para DQO e sulfato. Os valores afluente e efluente foram submetidos, com 95% de significativas ( $\alpha = 0,05$ ), avaliando os valores para teste bicaudal. Foram testadas as hipóteses H<sub>0</sub> para igualdade entre as amostras afluente e efluente, e a hipótese alternativa H<sub>1</sub> considerando que ocorreram modificações significativas. Para p-valor >  $\alpha$ , aceitou-se a hipótese H<sub>0</sub> e assumiu-se a igualdade entre os valores afluente e efluente, ou seja, o tratamento não apresentou remoções significativas.

Aplicando-se o teste t- pareado para DQO na Fase 5 encontrou-se p-valor igual a  $1,33.10^{-12}$ . Como p-valor <  $\alpha$ , rejeitou-se H<sub>0</sub> e considerou que ocorreram remoções significativas de matéria orgânica. O valor médio de remoção de matéria orgânica (Tabela 12) foi de  $(27,2 \pm 2,9)\%$ .

De maneira análoga foi realizado o teste t-pareado para sulfato, encontrando-se p-valor igual a 0,058. Observa-se que o p-valor é maior que  $\alpha$  e que assim, a hipótese H<sub>0</sub> foi aceita, concluindo que não houve remoção significativa de sulfato pelo sistema. Observa-se ainda na Tabela 13, a eficiência de remoção de sulfato foi  $(11,9 \pm 11,6)\%$ , valor que não possui validade estatística. O resultado é expresso graficamente na Figura 20.

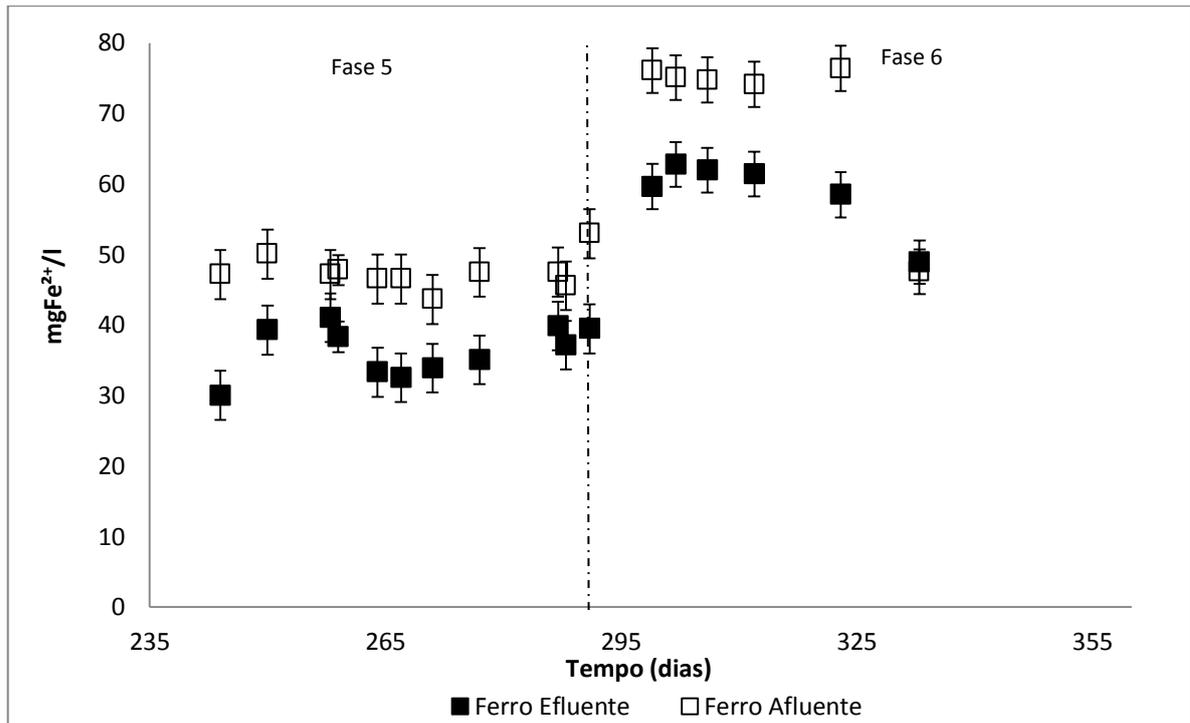


**Figura 20 - Análise gráfica para remoção de sulfato RSA, Fase 5.**

Fonte: do autor.

A queda de desempenho foi refletida também nos demais parâmetros. Houve decréscimo de sulfeto na fase líquida para o valor médio de 70,1 mg/l (Figura 17). O pH efluente apresentou valor médio de inferior a 5 (Tabela 13).

O sistema apresentou baixa remoção do íon ferroso, com remoção média na ordem de 20% (Figura 21).



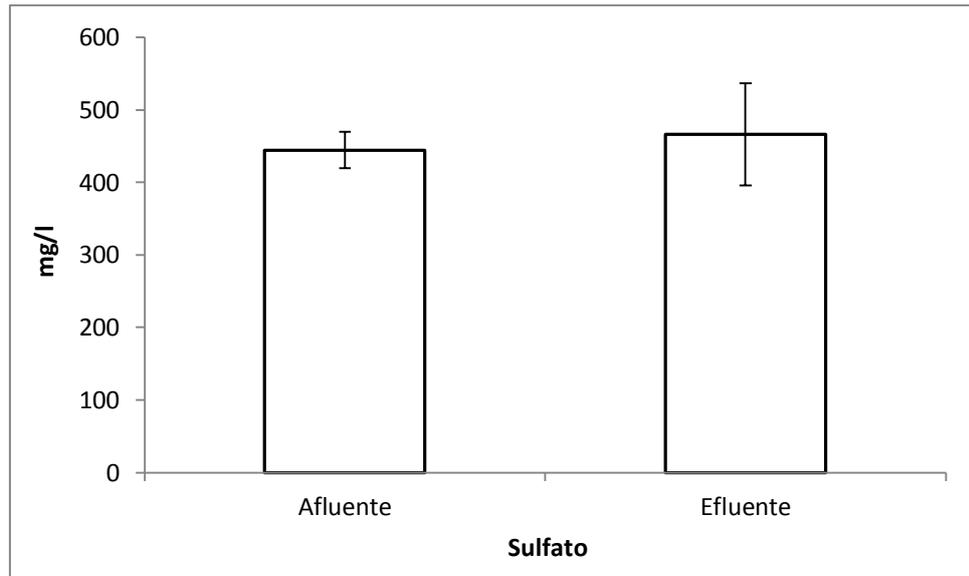
**Figura 21 - Ferro afluente e efluente, Etapa 1 em RSA.**

Fonte: do autor.

Após 56 dias operando nas condições da Fase 5, a concentração do íon ferroso foi aumentada para 75 mg/l. No entanto, o reator não apresentou comportamento parecido com RET, pois não houve uma recuperação de eficiências em relação a remoção de DQO e sulfato.

Assim como na Fase 5, foram realizados testes t- pareado para verificar se ocorreram eficiências significativas na remoção de DQO e sulfato. O p-valor encontrado para DQO foi  $2,19 \cdot 10^{-9}$ , indicando as diferenças nos valores de DQO afluente e efluente. A remoção média observada foi de  $(25,6 \pm 2,7)$  %.

O p-valor encontrado para análises de sulfato afluente e efluente foi 0,426. Como p-valor  $> \alpha=0,05$ , aceita-se a hipótese  $H_0$ , considerando que não houve remoção significativa no tratamento. O sistema só apresentou remoção de sulfato após 24 dias operando sob a condição impostas, no entanto com eficiência média inferior a 15%. A média de remoção de sulfato observada para a fase foi de  $(4,1 \pm 7,0)$ %. O resultado é expresso na Figura 22.



**Figura 22 - Análise gráfica para remoção de sulfato RSA, Fase 6.**

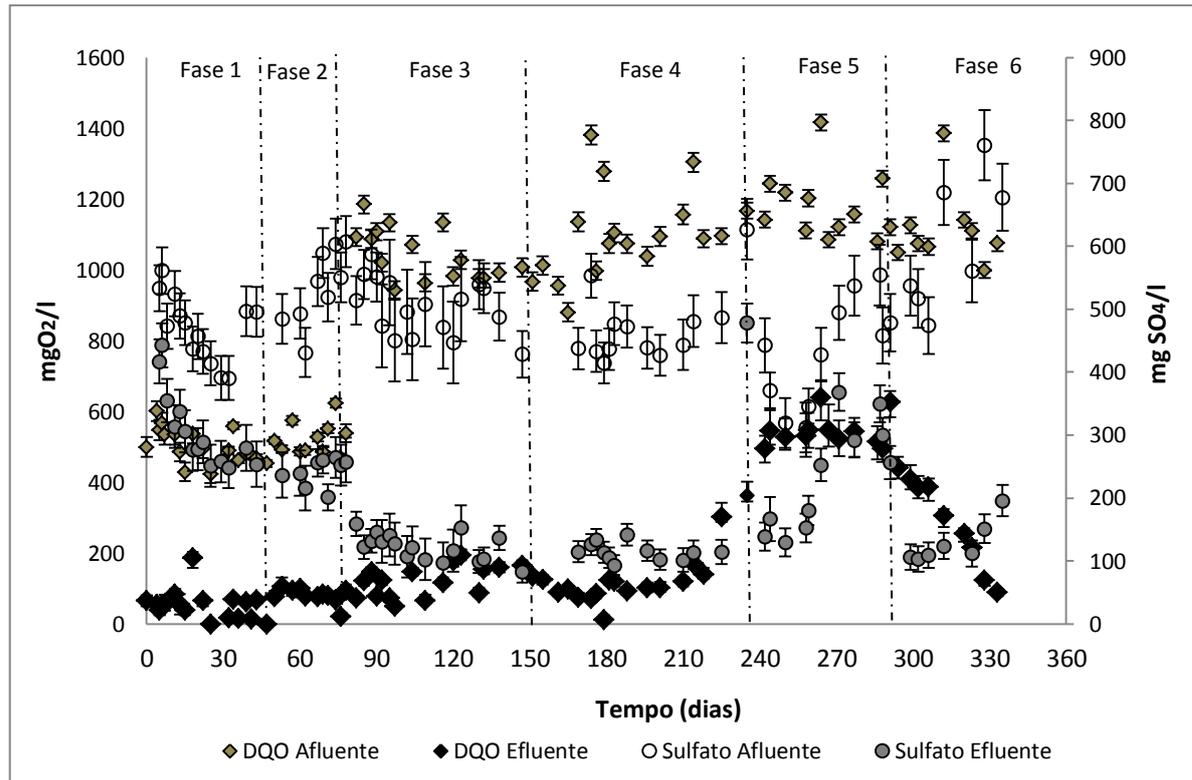
Fonte: do autor.

O sistema apresentou queda no desempenho para os parâmetros analisados. A concentração de sulfeto total dissolvido reduziu ao valor médio de 57,8 mg/l. Foram observados baixos valores de pH efluente, ausência de produção de alcalinidade à bicarbonato e acúmulo de ácidos orgânicos. O valor médio de pH igual a 4,75 sugere o acúmulo de ácido acético no sistema. O sistema também apresentou baixa remoção do íon ferroso, com eficiência média de remoção na ordem de 16%.

A adição do íon ferroso parece ter prejudicado a remoção de sulfato pelo sistema. Observa-se na Figura 16, a grande variação na concentração de sulfato efluente após a adição do íon metálico. Os testes estatísticos de t-pareado e a análise das Figuras 20 e 22 também indicam que após a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  o sistema não removeu sulfato significativamente.

#### 5.1.4 Resultados para reator alimentado com soro de leite RSO

A Figura 23 apresenta os valores afluente e efluente, para DQO e sulfato, na partida do reator RSO.



**Figura 23 - Resultados para DQO e sulfato, Etapa 1 em RSO.**

Fonte: do autor.

Os valores de remoções médias para os parâmetros estão expressos na Tabela 14.

**Tabela 14 - remoções médias de DQO e sulfato, RSO.**

Fase	DQO (mg/l)		Sulfato (mg/l)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1 (n= 18)* (n=14)**	89,0	7,9	34,8	4,9
2 (n=11)* (n=8)**	84,6	4,6	54,5	3,6
3 (n=17)* (n=17)**	88,2	4,4	75,7	4,0
4 (n=17)* (n=12)**	88,3	7,3	71,0	14,5
5 (n=12)* (n=11)**	53,6	4,2	46,6	12,0
6 (n=9)* (n=7)**	73,9	11,9	76,2	5,5

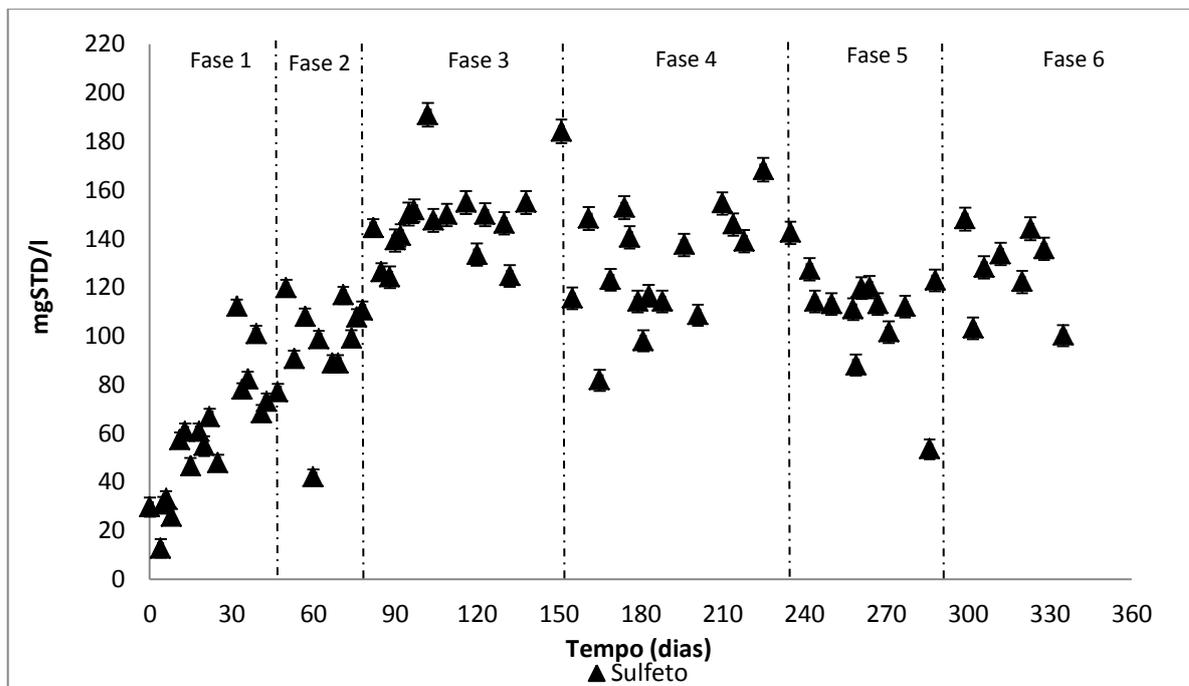
Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.

Assim como nos demais reatores, as duas primeiras fases de operação apresentaram características que sugerem o predomínio da metanogênese. Para a Fase 1 o reator apresentou eficiências de remoção de DQO de  $(89,0 \pm 7,9)\%$  e sulfato  $(34,8 \pm 4,9)\%$ . Para Fase 2, o reator apresentou ligeira melhora na eficiência de remoção de sulfato quando comparado com RET e RSA, com remoção média próxima a 55 % e 97 mg/l de sulfato total dissolvido.

Sampaio (2015) utilizou o mesmo inóculo e fonte de carbono para o tratamento de DASM, porém a drenagem foi preparada com diferentes sais e com a adição de micronutrientes (N, P e Mg). A Na primeira fase de operação, a autora utilizou a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , com concentração de sulfato de 500 mg/l, sem a adição de metais e com pH igual a 4. As eficiências para remoção de DQO e sulfato foram  $(84 \pm 7) \%$  e  $(38 \pm 14) \%$ , respectivamente, próximas às obtidas na Fase 1.

Durante as Fase 3 e 4, mesmo após as modificações no afluente em relação  $DQO/SO_4^{2-}$  e pH, o sistema apresentou altas eficiências médias com remoção de DQO próximas a 88% e sulfato entre 70-75%. Também houve um progressivo aumento da concentração de sulfeto total dissolvido, com valores médios de 147,78 mg/l e 129,39 mg/l, para as Fases 3 e 4, respectivamente, conforme a Figura 24.



Como todos os reatores foram inoculados com lodo de mesma origem, é difícil supor que para o presente reator houve predomínio de outro tipo de BRS. As diferenças podem ser devido às características relacionadas à fonte de carbono.

O soro de leite, por se tratar de uma matéria orgânica complexa, não pode ser absorvido diretamente por BRS (SHEORAN et al., 2010). Para fontes de carbono com esta característica é necessário a presença de outros microrganismo capazes de degradar substratos complexos a substâncias mais simples (TANG et al., 2009).

Bertolino (2012) avaliou a utilização do glicerol, uma fonte de carbono complexa, como fonte de carbono para BRS. A presença de bactérias fermentativas pareceu fundamental para a utilização do substrato como fonte de carbono. Foi proposto que durante a rota de degradação do glicerol, 50% do substrato foi consumido por BRS para redução de sulfato e os outros 50% por bactérias fermentativas. Foi observada a redução de sulfato por oxidação incompleta.

Com a modificação da relação  $DQO/SO_4^{2-}$  para 2 houve elevação na eficiência de remoção de sulfato, mostrando que foi necessário maior aporte de elétrons para o processo e sugerindo que a redução de sulfato pode ter ocorrido por via incompleta. Apesar da redução de sulfato por oxidação incompleta estar relacionada à elevação de DQO efluente, além das BRS outros microrganismos podem ter contribuído para remoção da matéria orgânica, refletindo na maior eficiência de remoção de DQO.

A grande maioria dos trabalhos que avaliaram a remoção biológica do sulfato além da fonte externa de carbono, suplementaram a água residuária com nitrogênio e fósforo ou até mesmo com micronutrientes (ACERBI,2015; GREBEN et al.,2000; LOPES, 2007; PIMENTA, 2014; SPIMA et al.,1999). É conhecida a importância de um balanceamento entre carbono, nitrogênio e fósforo para eficiência na degradação anaeróbia da matéria orgânica, sendo a relação C:N:P de 500:5:1 capaz de suprir as necessidades nutricionais de microrganismos anaeróbios (FORESTI et al., 1999).

Além da relação  $DQO/SO_4^{2-}$ , a proporção C:N é um parâmetro chave para biodegradabilidade de compostos orgânicos, quando o sulfato é receptor de elétrons (NECULITA; ZAGURY, 2008) . O soro de leite apresenta uma boa proporção C: N: P para processos anaeróbios (JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ et al., 2010) . A presença dos nutrientes na fonte de carbono pode ter favorecido às condições de tratamento para sulfato e DQO.

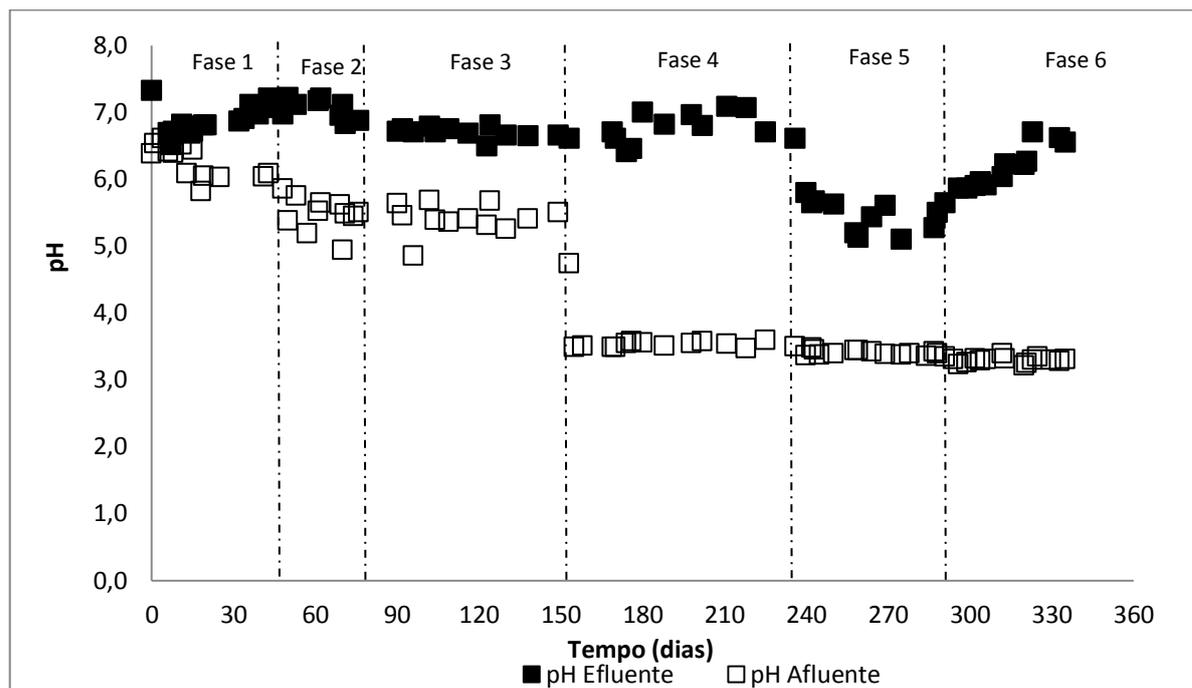
Os valores referentes ao pH afluente e efluente encontram-se expressos na Figura 23 e Tabela 15. Analisando-se a 4 primeiras fases, observa-se que o sistema foi capaz de elevar o pH para valores próximos a 7.

**Tabela 15 - Valores médios para pH afluente e efluente, RSO.**

		pH afluente	pH efluente
Fase		Média	Média
1	(n= 14)* (n=17)**	6,2	6,9
2	(n=10)* (n=8)**	5,4	7,1
3	(n=13)* (n=13)**	5,3	6,7
4	(n=14)* (n=12)**	3,5	6,8
5	(n=15)* (n=12)**	3,4	5,5
6	(n=15)* (n=12)**	3,3	6,2

Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.



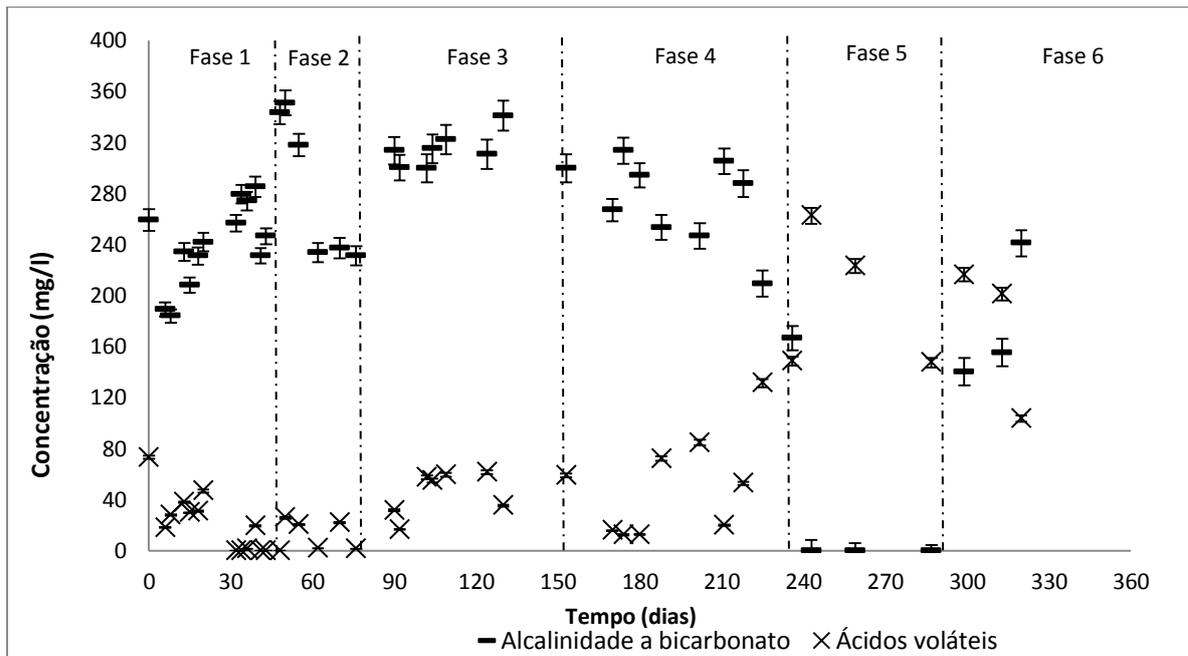
**Figura 25 - pH afluente e efluente, Etapa 1 em RSO.**

Fonte: do autor.

Da mesma forma, a Figura 25 apresenta os resultados para pH afluente e efluente ao longo da partida do sistema. Observa-se que para a faixa de pH afluente entre 6,2 e 3,5, o sistema não apresentou quedas bruscas de pH e manteve-se próximo ao pH neutro.

A manutenção do pH efluente em valores próximos ao pH neutro foi possível devido a alcalinidade a bicarbonato gerada e baixo acúmulo de ácidos no sistema (Figura 26). O

sistema produziu alcalinidade média entre 247- 312 mgCaCO<sub>3</sub>/l, atingindo os máximos valores médios para Fase 3. A geração de ácidos orgânicos foi entre 14- 61 mgHAc/l, com menor geração para Fase 2 e máxima geração na Fase 4. A maior geração de ácidos orgânicos observadas no final da Fase 4 pode estar relacionada com problemas relacionados a sedimentabilidade do lodo.



**Figura 26 - Alcalinidade e ácidos, Etapa 1 em RSO.**

Fonte: do autor.

O reator apresentou flotação de lodo no final da Fase 4, devido a presença de polímero extra-celular (Figura 27), no 225º dia de operação.



**Figura 27 - Flotação de lodo no reator alimentado com soro de leite.**

Fonte: do autor.

A flotação de lodo tem sido associada à presença de polímero extra-celular. Estes podem se formar a partir do metabolismo ou ruptura de microorganismos (carboidratos, gorduras, proteínas), ou adsorção de material orgânico da água residuária. Proteínas e gorduras podem ficar aderidas em regiões hidrofóbicas do floco (PONTES, 2003).

A composição da água residuária do tratamento anaeróbio pode modificar características do lodo como: sedimentabilidade, granulação, estabilidade, teor de polímeros extra-celulares e atividade do lodo (PONTES, 2003). Cuervo-Lopez et al. (1999) observaram a influência da fonte de carbono na sedimentabilidade e estabilidade de reator UASB para desnitrificação. A concentração de polímero extra-celular aumentou-se com a utilização de lactato e glicose como fonte de carbono. A utilização de lactato promoveu a flotação do lodo.

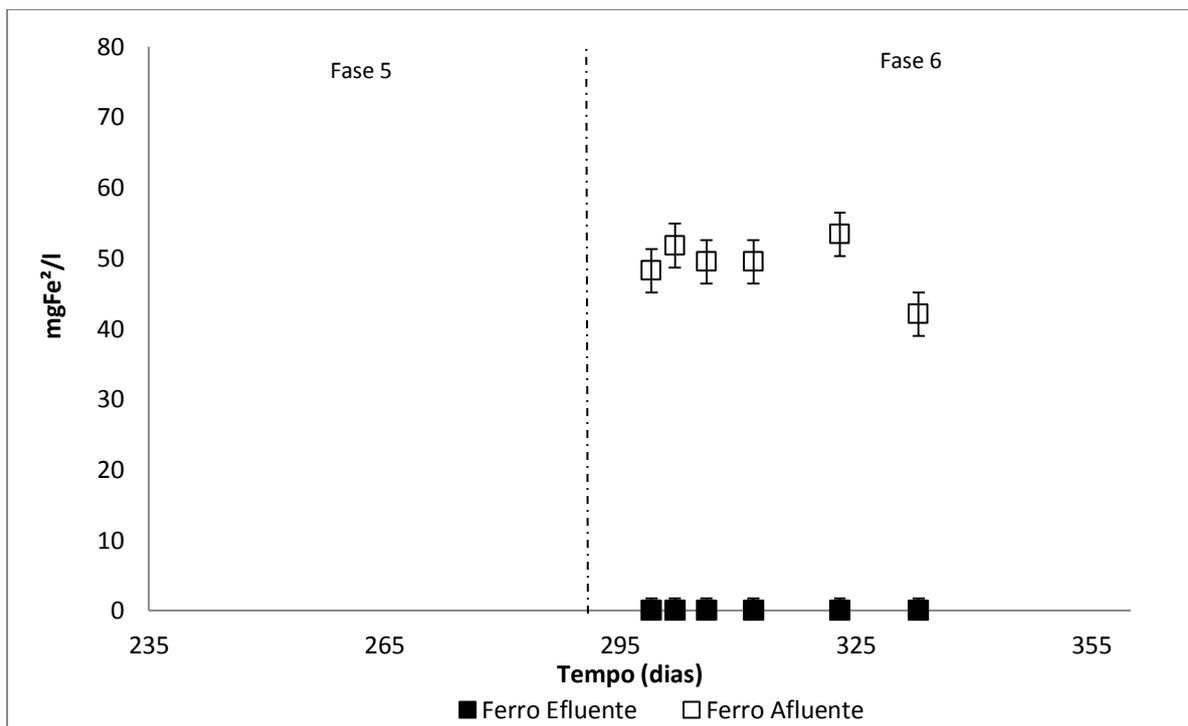
O teor de polímeros é um dos parâmetros para avaliar a sedimentabilidade do lodo (CUERVO LOPEZ et al., 1999) e está geralmente relacionado a piores condições de sedimentação. A adsorção de polímero no lodo pode influenciar na performance do reator (PONTES; CHERNICHARO, 2009). A presença de polímero extra-celular promoveu queda de 9,8 % de eficiência de remoção de DQO em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (GALAVOTI, 2003).

O reator apresentou o problema de flotação por uma semana, necessitando-se a realização de quebra dos polímeros mecanicamente. Foram abertas as portas coletoras na região em que o lodo encontrava-se flotando e inseriu-se um fio de nylon para as manobras, procurando minimizar o impacto sob o reator. O fio de nylon foi então friccionado,

desagregando as porções de lodo que se encontravam flotando. No entanto, houve apenas melhoria momentânea, pois após algumas horas o lodo flutuou novamente. O procedimento foi realizado várias vezes, no decorrer da semana, sem que se alcançasse êxito. Desse modo, optou-se por abrir o reator e realizar a mistura de toda a biomassa. Assim foi possível a quebra dos polímeros extra-celulares, resultando na sedimentação do lodo.

No entanto, esta ação gerou um grande impacto negativo ao reator, reduzindo drasticamente a performance que apresentava em relação a remoção de DQO e sulfato. O reator parou de produzir alcalinidade a bicarbonato e houve elevação nos ácidos voláteis (Figura 26), resultando em queda de pH (Figura 25). Esses efeitos foram observados na Fase 5.

A Fase 5, consistiu em um período para recuperação do reator devido ao *stress* proporcionado pela flotação e mistura da biomassa. Devido ao problema apresentado em relação à flotação do lodo e os impactos negativos observados após a inserção de  $\text{Fe}^{2+}$  nos reatores RET e RSA, optou-se por inserir o íon ferroso posteriormente (Figura 28).



**Figura 28 - Ferro afluente e efluente, Etapa 1 em RSO.**

Fonte: do autor.

Na Fase 6, foi inserida a concentração de 50 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$ . A adição do metal apresentou resultados bem diferentes dos observados em RET e RSA. O fato pode estar

diretamente relacionado com a composição química da fonte do carbono e possíveis interações com o metal.

As proteínas do soro de leite são fontes para obtenção de peptídeos quelantes de ferro (KIM et al., 2007). De acordo com Silva (2013), o soro de leite apresenta peptídeos com um elevado poder quelante ao íon ferroso. Os metais na forma quelada apresentam-se mais estáveis e biodisponíveis, podendo ser utilizados no enriquecimento de alimentos. A autora obteve  $\text{Fe}^{2+}$ - peptídeos do soro com elevado potencial de utilização para fortificação de alimentos, aumentando a biodisponibilidade de ferro e reduzindo os efeitos adversos do íon livre.

A utilização de quelantes de ferro também tem sido empregada na área agrícola. Fertilizantes quelatizados de ferro são utilizados por possibilitar maior oferta do íon às plantas, aumentando a disponibilidade do micronutriente, quando comparado com sais em soluções nutritivas (MATSUZAKI, 2013).

A possível interação ocorrida entre a fonte de carbono e o íon ferroso, pode ter resultado em complexos estáveis do metal, reduzindo os impactos sofridos nos demais reatores. Além disso, pode ter favorecido na biodisponibilidade e absorção do metal como micronutriente para o consórcio microbiano. O ferro é importante para o transporte de elétrons, participa como metal-enzima nas células e faz parte da composição de algumas enzimas e proteínas (HAO et al., 2014).

Após a adição do íon metálico as eficiências de remoção de DQO e sulfato foram aumentadas para  $(73,9 \pm 11,9)\%$  e  $(76,2 \pm 5,5)\%$ , respectivamente. A concentração de sulfeto na fase líquida apresentou valor médio de 127 mg/l.

O sistema respondeu positivamente retomando a geração de alcalinidade à bicarbonato e reduzindo a geração de ácidos orgânicos (Figura 26). Como resultado da produção de alcalinidade, teve-se a elevação do pH efluente, conforme expresso nas Figura 25 e Tabela 16.

Observa-se na Figura 28 que o sistema foi capaz de remover 100% do íon ferroso adicionado. Este fato corrobora para hipótese de complexação do ferro por peptídeos do soro, tornando-o menos impactante ao consórcio microbiológico. O aumento de eficiência nos parâmetros analisados pode sugerir que o quelato de ferro pode ter aumentado a biodisponibilidade do metal às bactérias, possibilitando a utilização como micronutriente.

O íon ferroso também pode ter sido precipitado na forma de sulfeto metálico, pois apesar de um aumento na remoção de sulfato, o incremento na concentração de sulfeto na fase

líquida foi baixo. Outro importante fator que pode estar relacionado com a remoção de metais é a adsorção dos íons no lodo (SHEORAN et al., 2010).

Devido resultados apresentados após a adição de 50 mg/l de ferro no reator, optou-se por não realizar a fase com 75 mg/l do metal. O interesse da pesquisa era a operação com 100 mg/l do íon ferroso e as etapas intermediárias foram utilizadas para aclimatação às condições de operação. Assim, após o término da Fase 6 foi encerrada a partida dos reatores e iniciadas as condições de operação, conforme expressas na metodologia.

## 5.2 ETAPA 2: OPERAÇÃO DOS REATORES

A Etapa 2 teve como objetivo submeter o tratamento a cargas crescentes de sulfato, após o estabelecimento da partida dos reatores. Teve duração de 129 dias, conforme a Tabela 16.

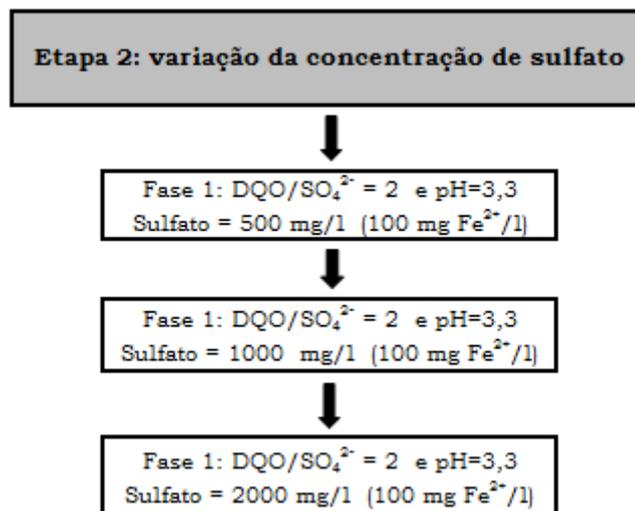
**Tabela 16 - Duração das fases da Etapa 2**

	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Total
Dias	54	44	31	129

Fonte: do autor.

As mudanças de fases foram realizadas após a estabilização de remoções de DQO e sulfato. As características da Etapa 2 encontram-se na Figura 29.

Ao final de cada fase foram realizadas coletas ao longo do perfil vertical dos reatores para análises de: DQO, sulfato, sulfeto, pH, ferro total, metais, ácidos orgânicos, biogás.



**Figura 29 - Características gerais da Etapa 2.**

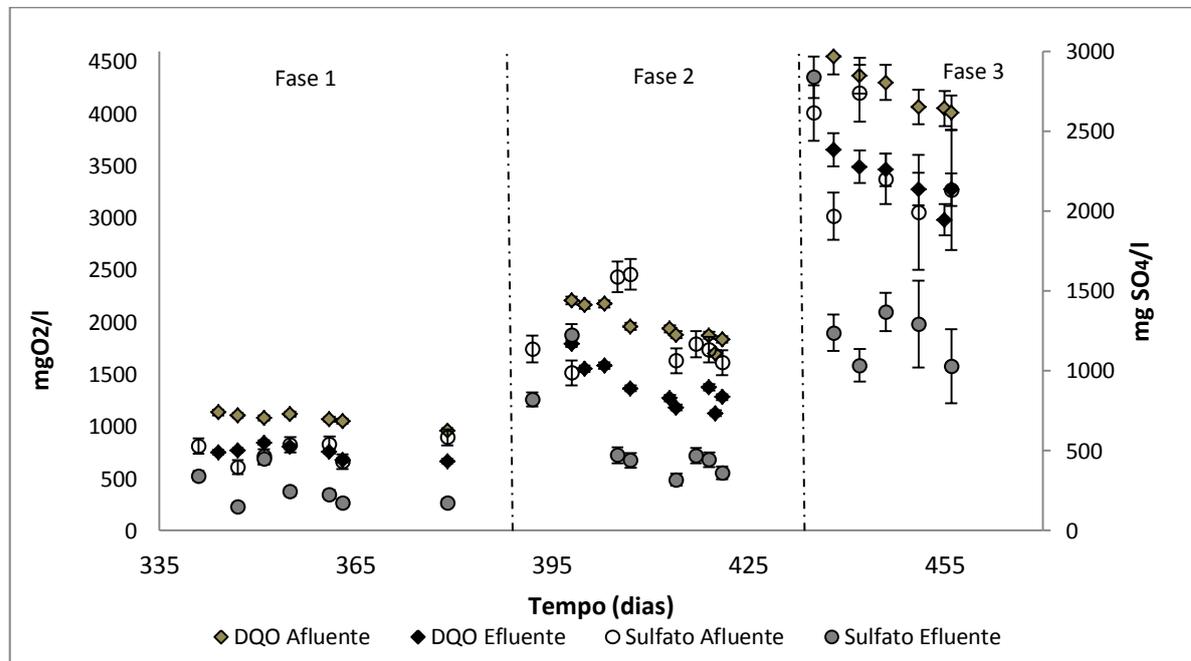
Fonte: do autor.

Devido ao menor número de amostras para a Etapa 2, os resultados serão apresentados em forma de intervalo de confiança (IC), conforme a Equação 18. Assim, as incertezas relacionadas ao redor da média não foram avaliadas por meio do desvio padrão.

## 5.2.1 Resultados para reator alimentado com etanol

### 5.2.1.1 Análises para DQO e sulfato

Os resultados referentes a DQO e sulfato, afluente e efluente, encontram-se na Figura 30.



**Figura 30 - Resultados para DQO e sulfato, RET, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Os valores referentes às remoções médias de DQO e sulfato, para as fases de operação do reator, estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17 - Remoções médias para DQO e sulfato**

Fase		DQO (mg/l)		Sulfato (mg/l)	
		Média	t-student	Média	t-student
1	(n= 7)* (n=7)**	29,8	4,1	49,1	21,1
2	(n=9)* (n=8)**	29,6	4,1	53,4	21,6
3	(n=6)* (n=6)**	20,5	3,0	37,3	22,1

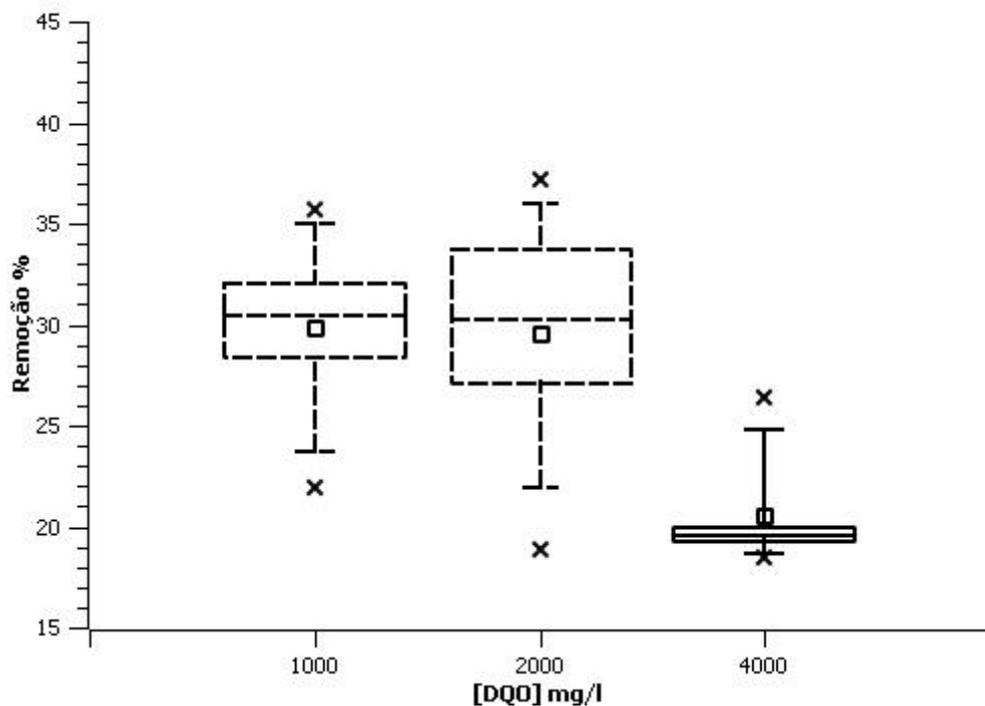
Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.

A Etapa 2, operação dos reatores, iniciou-se com a inserção de  $100 \text{ mgFe}^{2+}/\text{l}$ . As remoções de matéria orgânica mantiveram-se baixas, com valores médios entre 20-30%. A análise de variância ANOVA, para 95% de significância ( $\alpha = 0,05$ ). Para  $p\text{-valor} < \alpha$ , o teste indica que as amostras são estatisticamente diferentes. O resultado de ANOVA apresentou  $p\text{-valor}$  igual a 0,0018, indicando que há diferença estatística entre os valores médios, de pelo menos uma das fases de operação.

Para verificar quais fases eram diferentes utilizou-se o teste de Tukey. Os resultados indicaram que as Fases 1 e 2 não apresentaram diferenças estatísticas em relação a remoção de matéria orgânica, mas diferiram-se da Fase 3.

Foi adotada a notação pontilhada nas caixas para indicar quando as fases são estatisticamente iguais (ACERBI, 2015), de acordo com o teste Tukey (Figura 31). Observe-se que as duas primeiras fases apresentam Box Plot alongados, devido a maior variância nos dados, quando comparados com a Fase 3.



**Figura 31 - Box Plot para análise de DQO, RET.**

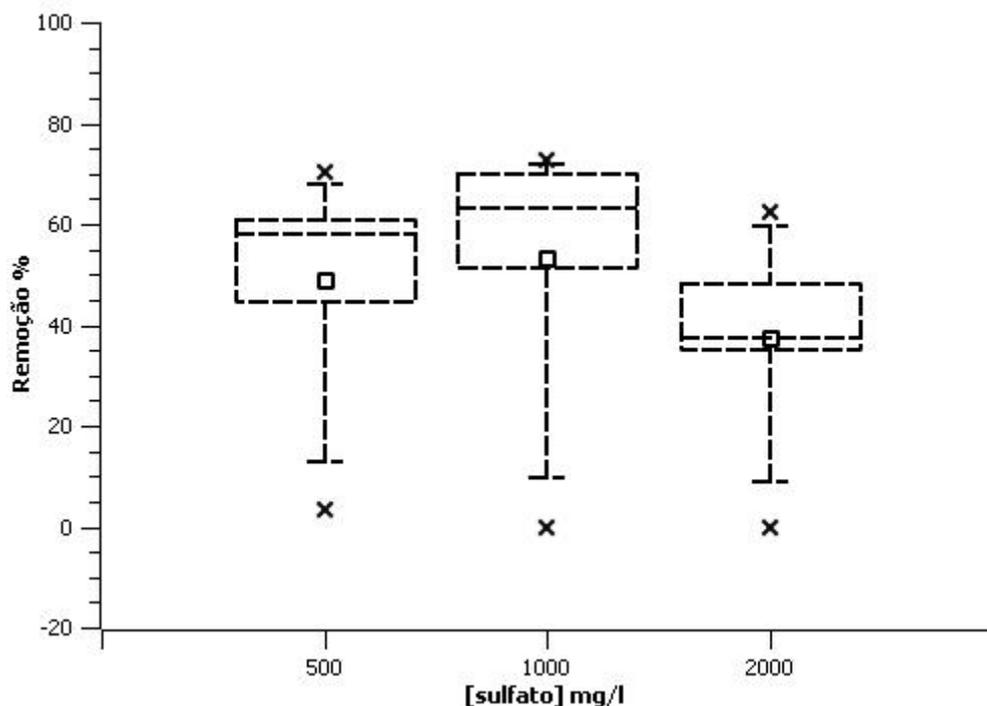
Fonte: do autor.

Desse modo, pode-se concluir que a remoção média de matéria orgânica, em forma de DQO, não foi afetada pela modificação afluente da Fase 1 para 2. Porém, na última fase de operação, o sistema apresentou queda na eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 30%.

Acerbi (2015) utilizando a mesma fonte de carbono e relação  $DQO/SO_4^{2-}$  obteve a remoções médias de DQO de 30% e 37%, para os valores de pH iguais a 3 e 3,5, respectivamente. O autor associou os baixos percentuais de remoção de DQO ao acúmulo de ácidos no meio, principalmente ácido acético, decorrentes da oxidação incompleta de sulfato.

Rodriguez (2010) obteve remoção de DQO de  $(67 \pm 10)$  % para reator UASB, com utilização de etanol como fonte de carbono, para tratamento de DAM. Os resultados foram obtidos após a diluição da drenagem real e estabelecimento da relação  $DQO/SO_4^{2-}=1$ , em pH aproximadamente 4.

O teste de variância ANOVA (95% de significância) foi realizado para verificar se houve estatisticamente diferenças entre as médias de remoção entre as cargas de sulfato aplicadas. O p-valor encontrado ( $0,46 > \alpha$ ) indica que as médias não apresentam diferenças estatísticas. A realização do teste de Tukey também confirmou a hipótese de igualdade entre as fases. Os resultados são apresentados na Figura 32, em que as caixas pontilhadas indicam valores estatisticamente iguais.



**Figura 32 - Box Plot para cargas de sulfato, RET.**

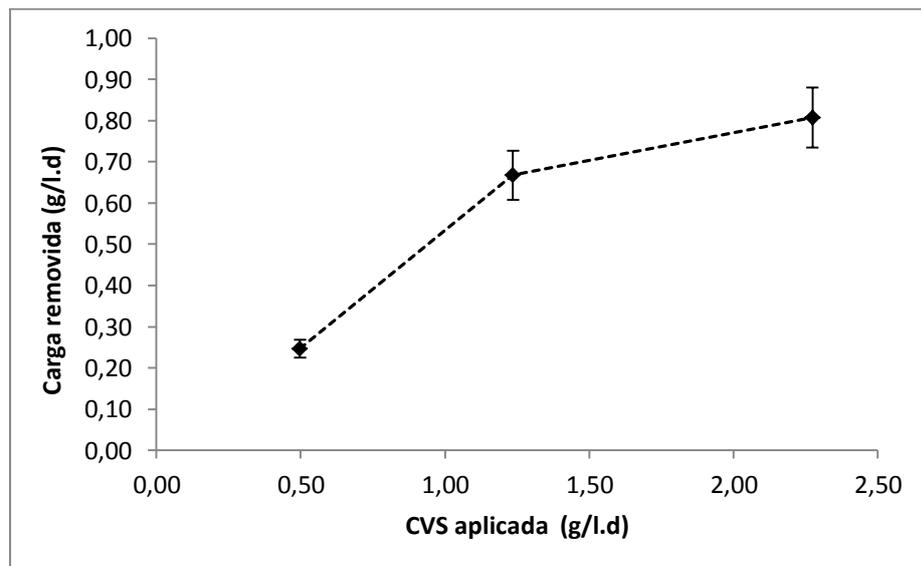
Fonte: do autor.

Para as três fases de operação, o valor mínimo de remoção apresentou-se muito abaixo do valor médio de eficiência encontrado, refletindo na elevação da incerteza ao redor da média e ampliando o valor do IC. Em ambos os casos o valor mínimo foi observado no início

das fases. O resultado pode ser atribuído à instabilidade de remoção de sulfato pelo sistema, pois se encontravam nos primeiros dias de adaptação a uma nova condição imposta. Analisando-se a Figura 32, os gráficos de caixa alongados indicam a variabilidade dos dados e os valores mínimos de remoção encontram-se como outliers abaixo dos limites inferiores.

Para Fase 1 o valor médio de remoção de sulfato foi  $(49,77 \pm 21,08)\%$  (mín. 3,46% e máx.70,27 %), para Fase 2 apresentou  $(53,37 \pm 21,67)\%$  (mín. 0,0% e máx.72,5%), já na última fase a eficiência média foi de  $(37,35 \pm 22,15)\%$  (mín. 0,0% e máx. 62,2%).

Comparando-se as remoções de sulfato para as três fases de operação, observa-se que apesar das diferenças numéricas, encontram-se todas em um mesmo intervalo de confiança. Desse modo, em relação a este parâmetro, é possível concluir que para a relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$ , o sistema não apresentou mudança de comportamento ao ser submetido a cargas crescentes de sulfato. O comportamento gráfico em função das cargas de sulfato aplicada e removida encontra-se na Figura 33.



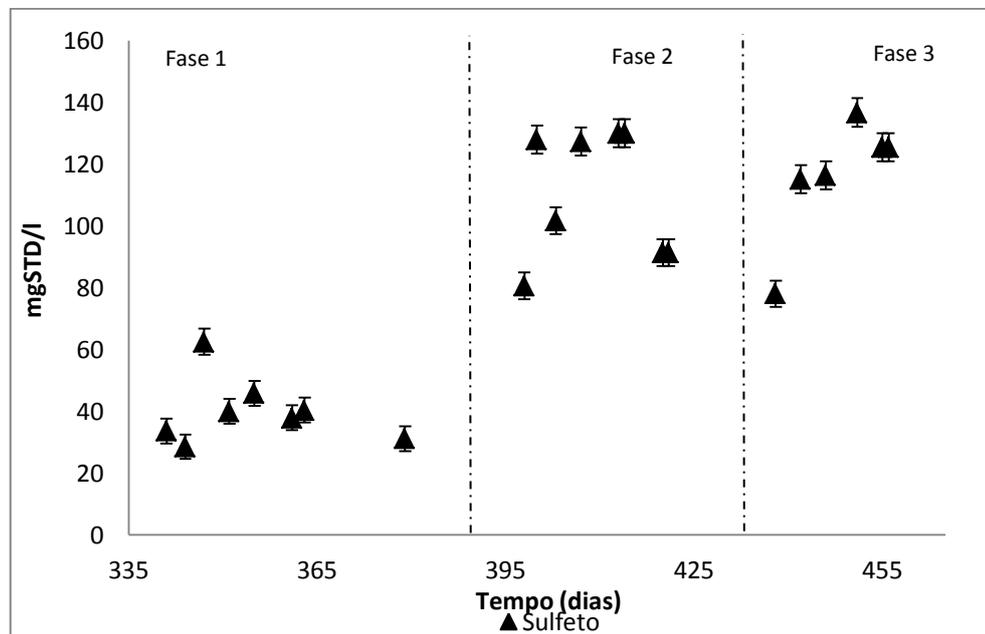
**Figura 33 - Cargas de sulfato aplicadas e removidas.**

Fonte: do autor.

Cunha (2005) utilizou a mesma fonte de carbono em reator UASB para tratamento de DASM. Avaliou o efeito de cargas volumétricas de sulfato (CVS) na remoção de sulfato, em TDH= 16 horas e relação  $DQO/SO_4^{2-}=1$  e pH igual a 4. Para a concentração de  $500 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{l}$  a eficiência média foi de  $(77 \pm 8)\%$ , com  $1000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{l}$  obteve  $(92,1 \pm 1,8)\%$  e para  $1500 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{l}$  as remoções médias foram de  $(90,6 \pm 1,2)\%$ . A autora conclui que na relação  $DQO/SO_4^{2-}=1$ , maiores CVS apresentaram maiores remoções de sulfato.

### 5.2.1.2 Análise para concentração de sulfeto na fase líquida

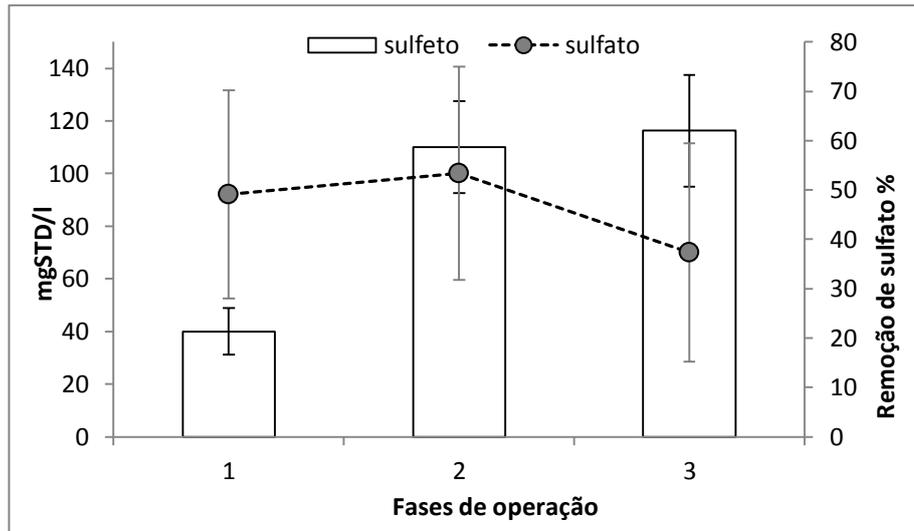
Houve baixa concentração de sulfeto total dissolvido na Fase 1 com valor médio de 40,0 mg/l, próximo ao encontrado no fim da partida do reator (44 mg/l) . Com o estabelecimento da Fase 2, 1000 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l, houve incremento na concentração média de sulfeto para o valor de 110,1 mg/l. Para a Fase 3 o valor médio foi de (116,3 ± 21,3) mg/l. Ao realizar o teste de Tukey foi verificado que as Fases 2 e 3 apresentaram valor médio estatisticamente igual. A Figura 34 apresenta os resultados para sulfeto na fase líquida no decorrer das fases de operação.



**Figura 34 - Sulfeto total dissolvido para RET, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Ao analisar conjuntamente a remoção de sulfato e a concentração de sulfeto na fase líquida (Figura 35) observa-se que não há uma ligação direta entre os parâmetros. Apesar das remoções médias para as fases apresentarem valores estatisticamente iguais, a concentração de sulfato foi dobrada a cada fase. Assim, para que se mantivesse a proporção, foi necessário que a concentração de sulfato removida também fosse dobrada. Desse modo, esperava-se que também houvesse aumento proporcional na concentração de sulfeto a cada fase.



**Figura 35 - Concentração de sulfeto na fase líquida e remoção de sulfato, RET.**

Fonte: do autor.

Rodriguez et al. (2012) indicam três possibilidades para explicar as diferenças entre valores teóricos e experimentais. Durante a coleta da amostra pode ocorrer a perda de sulfeto para a atmosfera; pode ocorrer a formação de outros compostos de enxofre (como enxofre elementar); e também é possível a precipitação em sulfetos metálicos.

Foi observada em todos os reatores sólidos com características semelhantes ao enxofre elementar. O sólido com aspecto amarelado/esbranquiçado acumulou-se nas bordas da cabeça do reator e terminais de coleta, conforme a Figura 36.

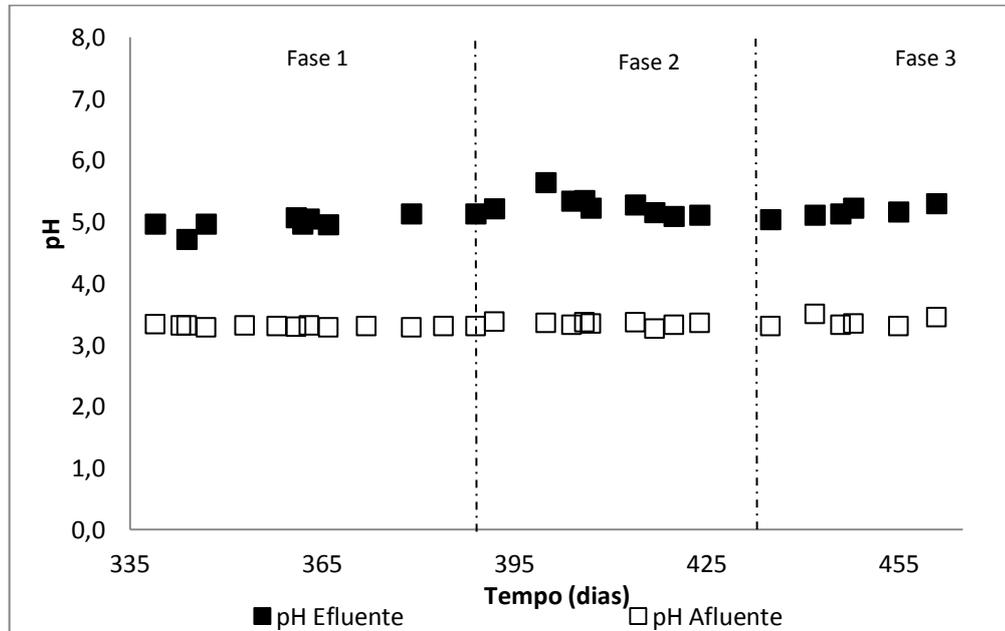


**Figura 36 - Presença de sólidos com características de enxofre elementar.**

Fonte: do autor.

### 5.2.1.3 Análise de pH, alcalinidade e ácidos

A Figura 37 apresenta os resultados para pH afluente e efluente ao longo das fases de operação.



**Figura 37 - valores de pH afluente e efluente para RET, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Os valores médio de pH afluente e efluente, com as respectivas incertezas encontram-se na Tabela 18.

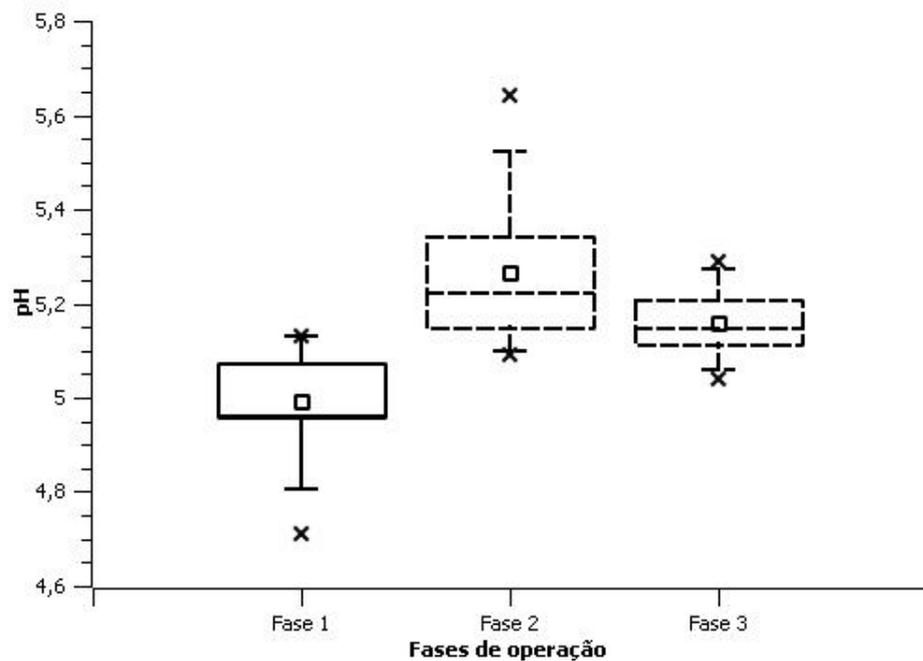
**Tabela 18: - Valores médios para pH afluente e efluente, RET, Etapa 2.**

Fase	pH afluente		pH efluente		
	Média	t-student	Média	t-student	
1	(n= 13)* (n=9)**	3,3	0,01	5,0	0,08
2	(n= 9)* (n=9)**	3,3	0,03	5,3	0,13
3	(n=6)* (n=6)**	3,4	0,09	5,2	0,09

Nota: número de amostras: \*pH afluente, \*\*pH efluente.

Fonte: do autor.

Ao longo das três fases de operação o valor de pH efluente manteve entre os valores médio de 5,0 e 5,3 (Tabela 19). A ANOVA, para 95% de significância, obteve-se um p-valor ( $0,0015 < \alpha$ ), indicando que havia diferença estatística entre pelo menos dois grupos. Com a aplicação do teste Tukey, foi verificado que há diferenças significativas entre a Fase 1 e as demais fases de operação. Os resultados foram expressos no Box Plot na Figura 38.



**Figura 38 - Variação média de pH efluente para as fases de operação, RET.**

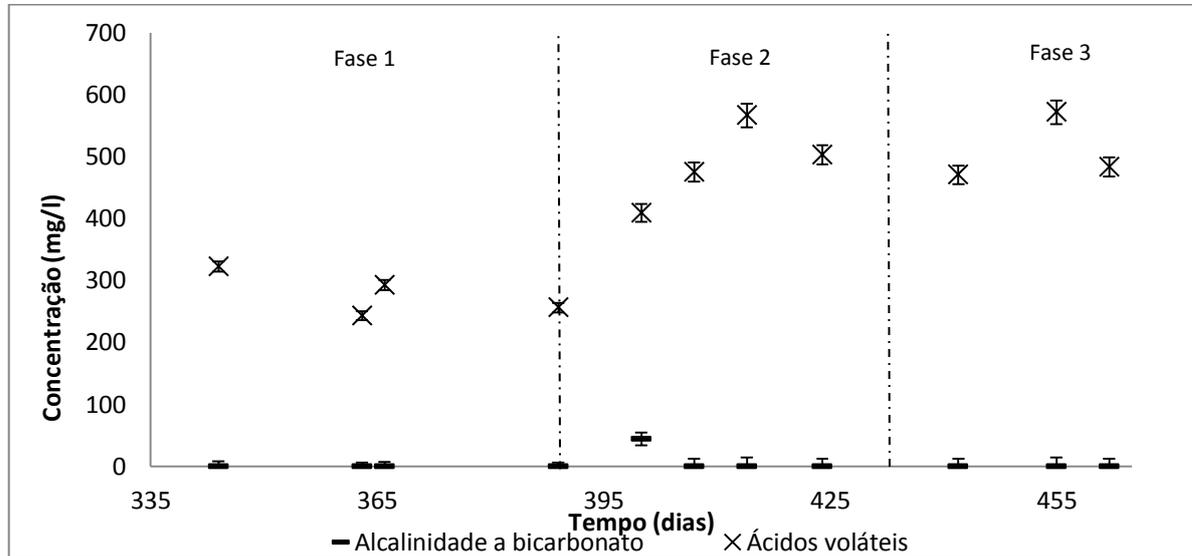
Fonte: do autor.

Verificou-se ao longo de todas as fases de operação que o pH efluente apresentou valores médios em torno de 5. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos que utilizaram a mesma fonte de carbono (BERTOLINO et al., 2011; GALLEGOS-GARCIA, 2008; PIMENTA, 2014). ACERBI (2015) operando reator UASB para tratamento de DASM como a mesma fonte de carbono obteve pH efluente médio  $5,01 \pm 0,1$ . O autor relacionou o resultado ao acúmulo de ácido acético proveniente da redução de sulfato por BRS de oxidação incompleta. O ácido apresenta pKa igual a 4,76, capaz de tamponar o pH em valores próximos a 5.

A Figura 39 apresenta os resultados para alcalinidade ( $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ ) e ácidos orgânicos ( $\text{mgHAc}/\text{l}$ ) durante as fases de operação. O acúmulo de ácidos no sistema podem justificar o valor de pH efluente. As características do sistema sugerem que houve o predomínio de BRS oxidadoras incompletas, que resultam em elevação de ácidos no sistema decorrentes do acúmulo de ácido acético.

Observa-se na Figura 39 que houve um aumento progressivo na concentração de ácidos da Fase 1 para Fase 2, que se manteve mais estável na Fase 3. A maior carga aplicada de matéria orgânica e sulfato na Fase 3, não resultou em maior incremento na concentração de ácidos no sistema. Os valores médios de ácidos orgânicos para as três fases foram,

respectivamente,  $(278,5 \pm 57,0)$  mgHAc/l,  $(488,7 \pm 103,8)$  mgHAc/l e  $(508,7 \pm 136,7)$  mgHAc/l.

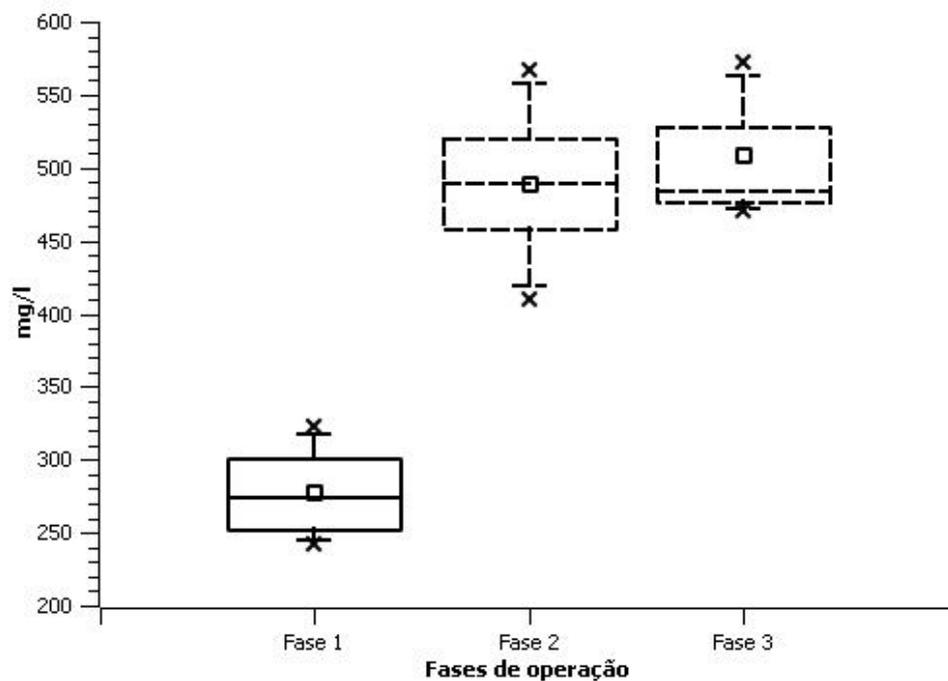


**Figura 39 - Alcalinidade à bicarbonato e ácidos orgânicos, RET.**

Fonte: do autor.

(voltar)

As análises estatísticas ANOVA e Tukey mostraram que não houve diferenças estatísticas entre as Fases 2 e 3. Os resultados são apresentados em forma de Box Plot na Figura 40.

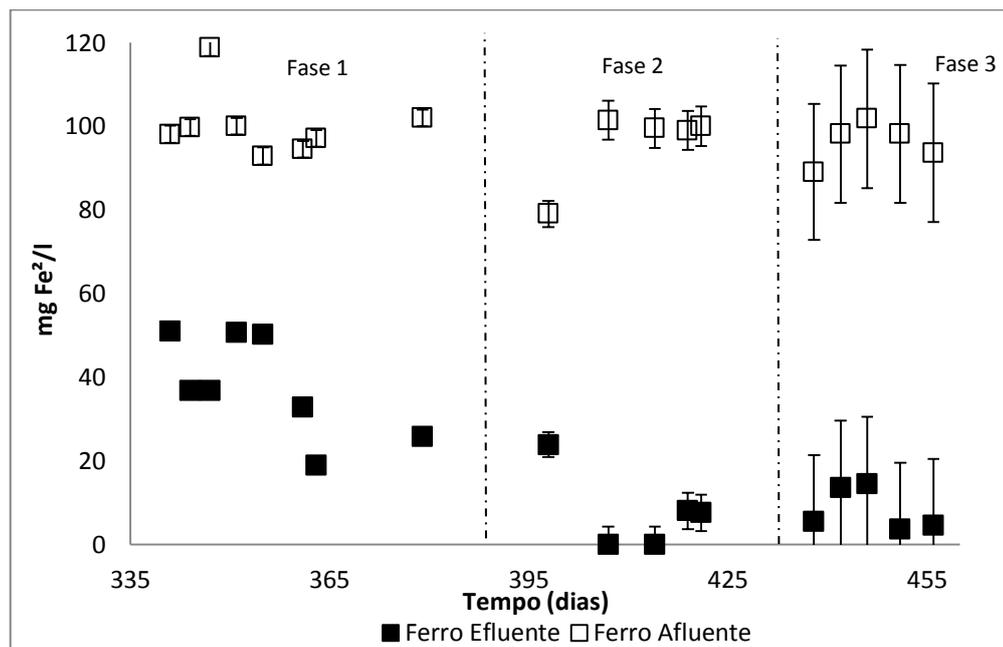


**Figura 40 - Variação média de ácidos orgânicos, RET.**

Fonte: do autor.

#### 5.2.1.4 Remoção de ferro

A Etapa 2 iniciou-se com a inserção de 100 mg Fe<sup>2+</sup>/l e a concentração do íon metálico foi mantida para todas as fases operacionais. A inserção gradativa do íon mostrou-se favorável, pois o sistema apresentou adaptabilidade e progressiva eficiência na remoção do metal, chegando ao valor de 100% (Figura 41).

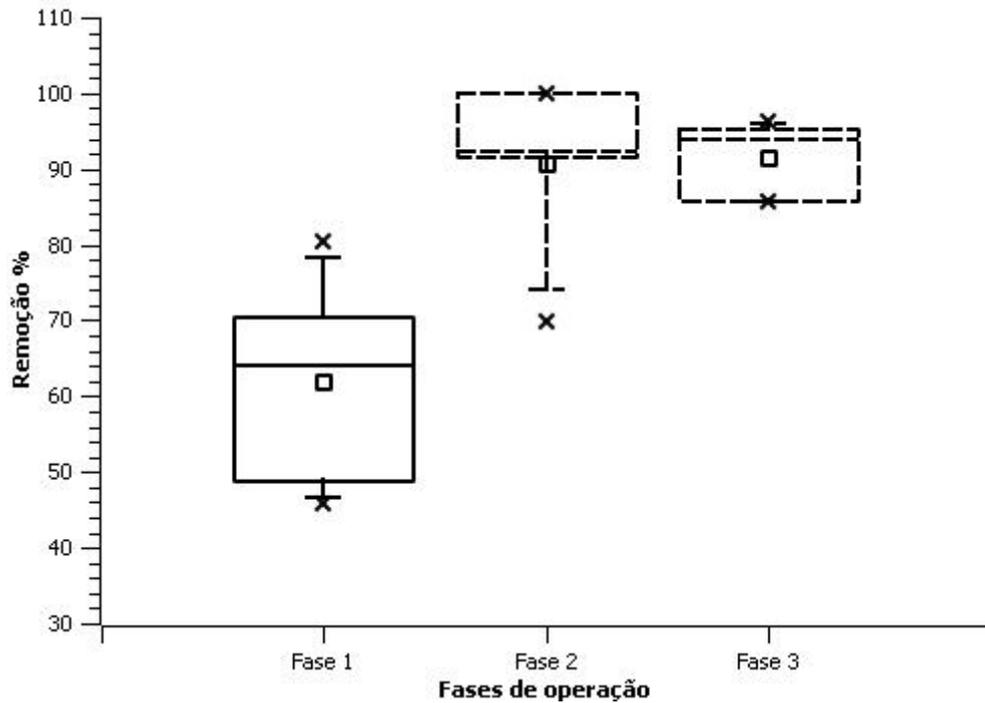


**Figura 41 - Resultados para ferro afluente e efluente para RET, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Na Fase 1 o sistema ainda encontrava-se em processo de adaptação ao íon metálico, apresentando menores eficiências médias de remoção ( $61,9 \pm 10,9\%$ ). Para a Fase 2 o sistema apresentou incremento nas remoções de ferro atingindo o valor de ( $90,8 \pm 15,4\%$ ). Para última fase, a mudança na composição da drenagem não apresentou modificação na remoção média do íon ferroso, com média de remoção de ( $91,4 \pm 6,3\%$ ).

As análises estatísticas ANOVA e Tukey, comprovaram que não houve diferenças estatísticas entre as Fases 2 e 3, para a referida variável. Os resultados são apresentados na Figura 42. O formato do Box da Fase 1 mostra a grande variabilidade nas remoções decorrentes do período de adaptabilidade a nova concentração do íon. Já os gráficos de caixa para as Fases 2 e 3 apresentam-se menos alongados mostrando a estabilidade atingida pelo sistema para remoção do íon ferroso. Para as duas últimas fases o sistema apresentou remoções próximas a 100% de eficiência.



**Figura 42 - Remoções médias de ferro para RET, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Foram relatadas altas eficiências na remoção de ferro em diversas pesquisas. A Tabela 19 apresenta as eficiências médias de remoção de ferro, utilizando-se a mesma fonte de carbono e tratando DASM.

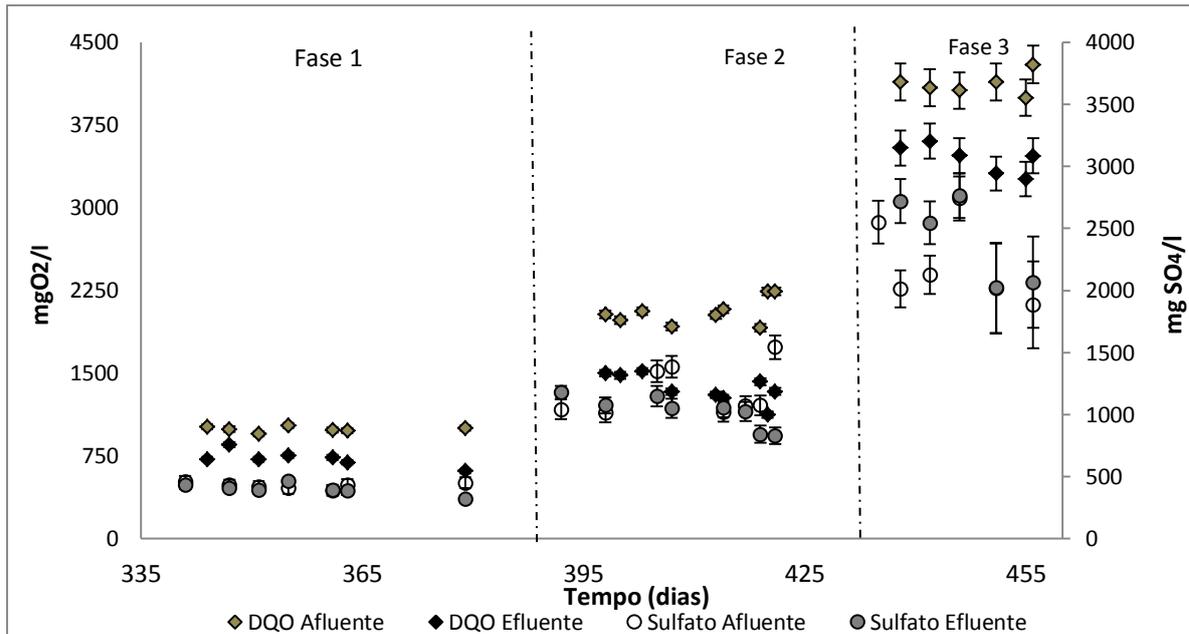
**Tabela 19 - Remoções médias de ferro obtidas para mesma fonte de carbono**

<b>Autores</b>	<b>Concentração de ferro (mg/l)</b>	<b>Remoção média (%)</b>
Cunha (2015)	100	99
Acerbi (2015)	100	90
Pimenta (2014)	100	86
Vieira (2014)	100	92
Atual	100	91

Fonte: do autor.

### 5.2.2 Resultados para reator alimentado com sacarose

A Figura 43 apresenta os resultados para DQO e sulfato, afluente e efluente, para RSA.



**Figura 43 - Resultados para DQO e sulfato para RSA, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Os resultados estão apresentados em formas de remoções médias de DQO e sulfato na Tabela 20.

**Tabela 20 - Remoções médias para DQO e sulfato**

Fase	(n=7)* (n=7)**	DQO (mg/l)		Sulfato (mg/l)	
		Média	t-student	Média	t-student
1	(n=7)* (n=7)**	26,8	6,8	8,3	9,1
2	(n=9)* (n=8)**	33,2	6,6	13,9	13,7
3	(n=6)* (n=6)**	16,4	3,4	-	28,9

Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato. O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

Observou-se na partida do reator que após a adição de  $Fe^{2+}$  o sistema deixou de remover sulfato e apresentou queda de desempenho nos parâmetros analisados. A Etapa 2 iniciou-se com a concentração de  $100\text{ mg } Fe^{2+}/l$ , que foi mantida em todas as fases, e foram aplicadas cargas crescentes de sulfato e matéria orgânica para cada fase. Foram realizadas análises estatísticas para verificação do comportamento do reator para cada fase, em relação aos parâmetros verificados.

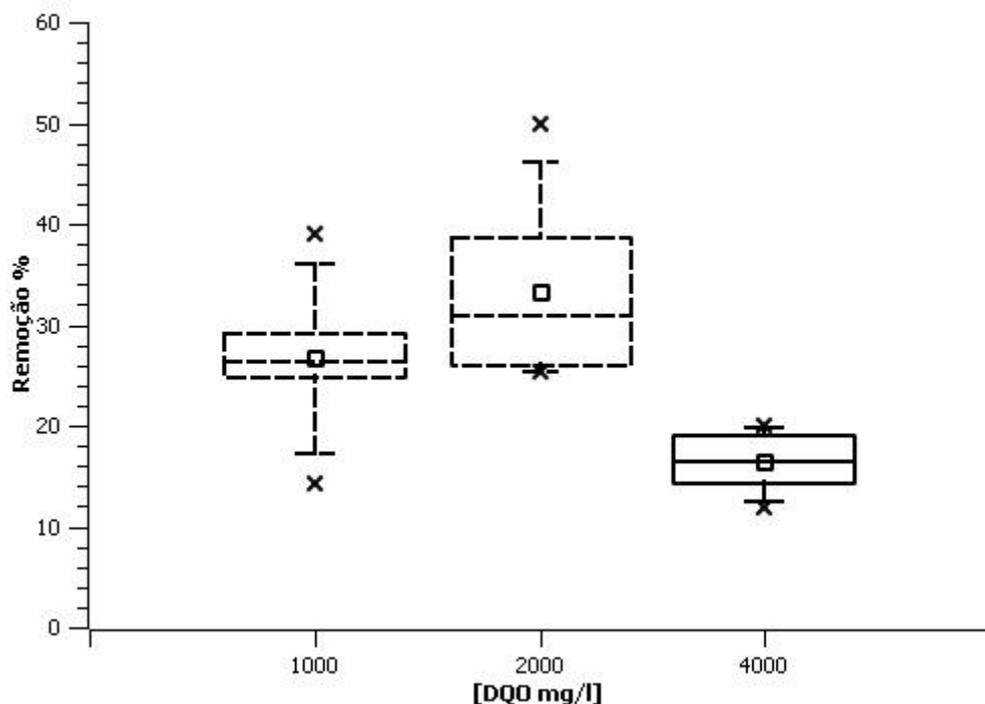
Os valores afluente e efluente foram submetidos, para cada fase, ao teste estatístico t-pareado, com 95% de significativas ( $\alpha = 0,05$ ). Foram testadas as hipóteses  $H_0$  para igualdade entre as amostras afluente e efluente, e a hipótese alternativa  $H_1$  considerando que ocorreram

modificações significativas. Para  $p\text{-valor} > \alpha$ , aceitou-se a hipótese  $H_0$  e assumiu-se a igualdade entre os valores afluente e efluente, ou seja, o tratamento não apresentou remoções significativas.

O teste t-pareado para DQO apresentou os resultados de p-valores:  $8,17 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,18 \cdot 10^{-5}$  e  $7,92 \cdot 10^{-5}$ , para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Como os p-valores encontrados foram menores que  $\alpha$ , rejeitou-se  $H_0$  e concluiu-se que houve remoção significativa de matéria orgânica.

O reator apresentou baixa remoção de matéria orgânica no decorrer das fases operacionais. As eficiências médias de remoção apresentaram os valores, para as Fases 1, 2 e 3,  $(26,8 \pm 6,8)\%$  (mín. 14,2% e máx. 38,9%),  $(33,2 \pm 6,6)\%$  (mín. 25,3% e máx. 49,9%) e  $(16,4 \pm 3,4)\%$  (mín. 11,9% e máx. 20,1%).

As análises estatísticas ANOVA e Tukey indicaram que não houve modificações significativas em relação à remoção de DQO entre as Fases 1 e 2. No entanto, quando o sistema foi submetida a 4000 mg/l de matéria orgânica na Fase 3, houve prejuízos na remoção de DQO, apresentando decréscimo de aproximadamente 50% na eficiência (Figura 44).

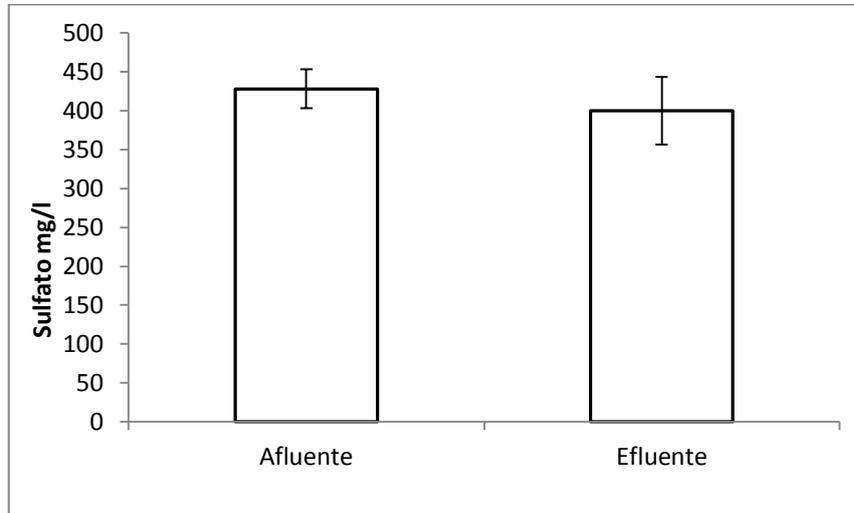


**Figura 44 - Remoções médias de DQO para RSA, Etapa 2**

Fonte: do autor.

De maneira análoga, foram realizados testes de t-pareado para as amostras afluente e efluente de sulfato para as três fases de operação. Para Fase 1 o p-valor encontrado foi 0,2349. Como  $p\text{-valor} > \alpha$  aceitou-se a hipótese de igualdade entre os valores afluente e

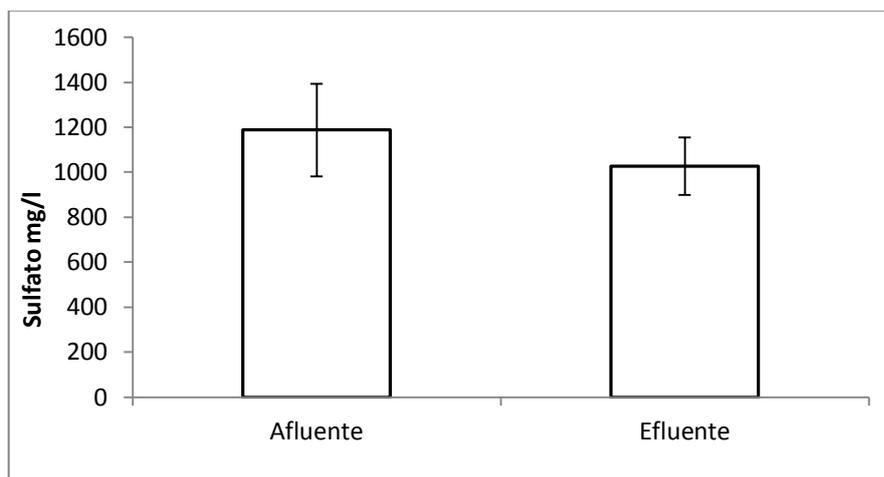
efluente. O valor médio para remoção de sulfato para a referida fase foi  $(8,3 \pm 9,1)\%$ , (mín.0,0% e máx.28,5%). O resultado é expresso graficamente na Figura 45.



**Figura 45 - Análise gráfica para remoção de sulfato RSA, Fase 1.**

Fonte: do autor.

Para a Fase 2 o p-valor encontrado foi  $0,1406 > \alpha$ , adotando-se que houve igualdade entre os valores afluente e efluente. O resultado é indicado também pela remoção média obtida  $(13,9 \pm 13,7)\%$  (mín.0,0% e máx. 46,2%) e expresso na Figura 46.

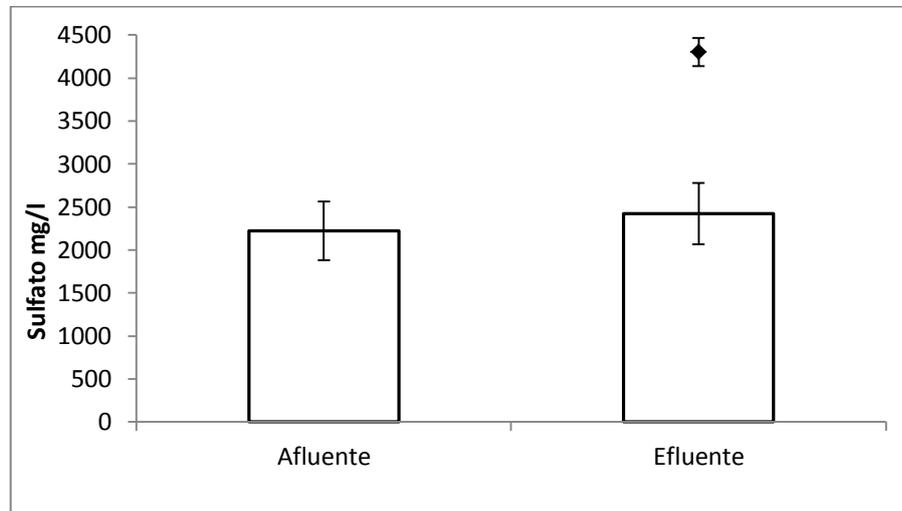


**Figura 46 - Análise gráfica para remoção de sulfato RSA, Fase2.**

Fonte: do autor.

Assim como nas duas primeiras fases, o resultado para p-valor igual a  $0,1153 > \alpha$ , indicou que o sistema não apresentou eficiência para remoção de sulfato. Durante a Fase 3,

nenhuma das análises apresentou remoção de sulfato (mín.-68,6% e máx.0,0%). O resultado é apresentado na Figura 47.



**Figura 47 - Análise gráfica da remoção de sulfato RSA, Fase 3.**

Nota: O ponto apresenta o valor da primeira análise efluente da fase.

Fonte: do autor.

Para Fase 3, o sistema apresentou comportamento atípico, pois houve maior concentração de sulfato no efluente do que no afluente. O ponto extremo, acima do gráfico efluente, é referente a primeira análise de sulfato após a mudança da Fase 2 para 3. O comportamento do reator indica que pode ter ocorrido acúmulo de sulfato no sistema no decorrer do processo de operação.

Um processo importante para retenção de resíduos é a adsorção. O processo consiste na acumulação iônica na superfície de sólidos ou líquidos. É bastante relatada a ocorrência de adsorção de íons metálicos na superfície do lodo de reatores e *wetlands* (SHEORAN et al., 2010), no entanto não é discutido o processo em relação a adsorção de sulfato. Haal et al. (1996) relataram a alta capacidade do lodo de reator adsorver compostos presentes em águas residuárias.

A adsorção de sulfato é um mecanismo essencial para retenção de sulfato nos solos. Dentre os principais fatores para que ocorra o processo estão a composição mineralógica, concentração de matéria orgânica e presença de outros íons. Baixos valores de pH beneficiam o processo por estar associado a ao aumento na densidade de cargas superficiais. A concentração de matéria orgânica pode influenciar de duas maneiras: por meio da competição entre íons orgânicos e o sulfato, ou inibindo a formação de óxidos de Al e Fe, causando

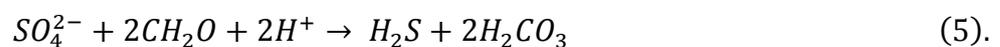
incremento na adsorção de sulfato (ALVES; LAVORENTI, 2004). O mecanismo de adsorção do sulfato está diretamente relacionado com a concentração do meio, sendo favorecido para maiores concentrações do íon (SOKOLOVA; ALEKSEEVE, 2007).

Pode ter ocorrido o processo de adsorção do sulfato no lodo de maneira parecida como ocorre no solo. O sistema apresentava baixo pH, concentração de matéria orgânica e presença de íon bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). O sulfato poderia ficar aderido na superfície do lodo e a medida que se modificasse a condição afluente, o sulfato adsorvido poderia ser desorvido gerando elevação no sulfato efluente. No entanto, para um melhor entendimento do processo é necessária a realização de ensaios de adsorção com o lodo.

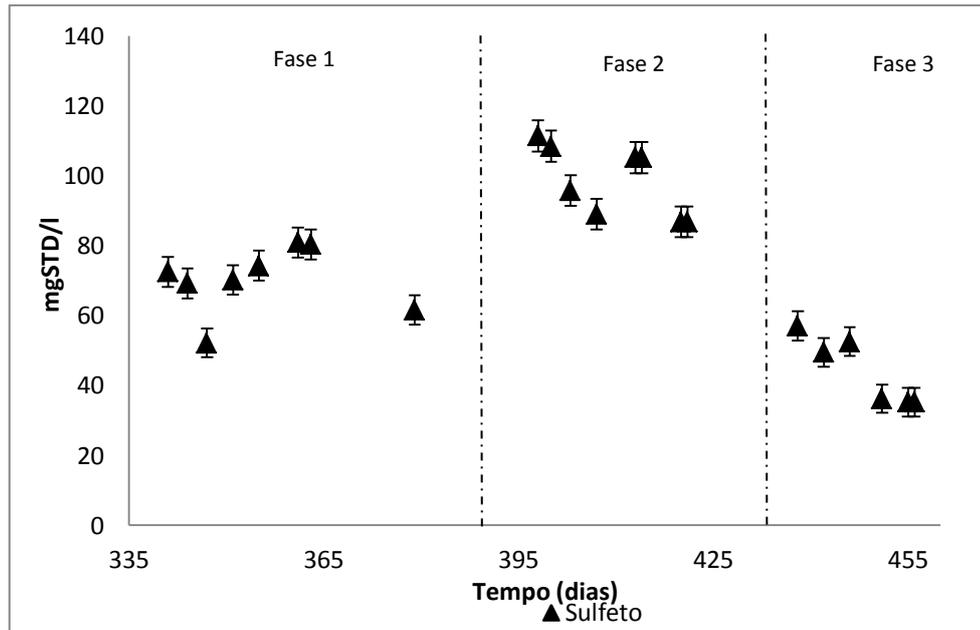
Liu et al. (1998) justificaram a elevação de sulfato no efluente devido a sulfeto de ferro precipitado sob o lodo. No entanto, devido às baixas remoções de ferro promovidas pelo RSA, é pouco provável que houve geração de sulfeto metálico o bastante para elevar os valores de sulfato no efluente.

Santana e Soares (2002) utilizaram reator UASB para tratamento de efluente de curtume. Durante a operação ocorreram casos em que o sulfato efluente era menor que afluente. Os autores atribuíram o fato a presença de matéria orgânica sulfonada no efluente. Esse sulfato, incorporado a matéria orgânica, não deveria ter sido contabilizado nas análises de afluente, porém após a digestão anaeróbia, pode ter sido liberado e quantificado.

A Figura 48 apresenta a concentração de sulfeto na fase líquida ao longo das etapas de operação. Apesar do sistema não apresentar significativa remoção de sulfato, parece não ter ocorrido à inibição total da sulfetogênese. Para compreender melhor o processo, foi realizado o cálculo da estimativa de sulfato necessário para obter as concentrações médias de sulfeto das fases operacionais (Equação 5). Os resultados foram expressos na Tabela 22.



Em que:  $2\text{CH}_2\text{O}$  representa a matéria orgânica (fonte de carbono).



**Figura 48 - Sulfeto total dissolvido em RSA, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

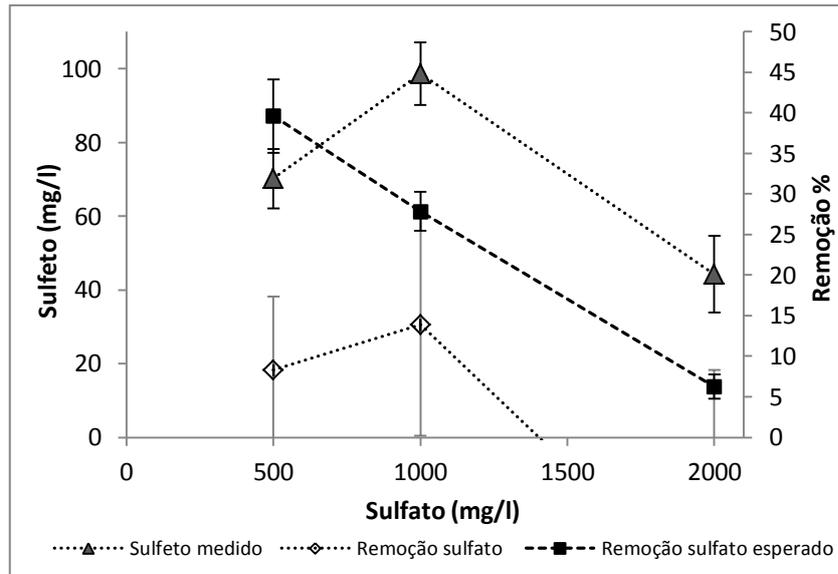
**Tabela 21 - Valores de sulfato estimados para geração de sulfeto**

$[SO_4^{2-}]$ (mg/l)	$H_2S$ médio (mg/l)	$[SO_4^{2-}]$ estimada (mg/l)	Eficiência estimada %	Eficiência obtida %.
500	70,1 ± 8,0	198,1 ± 22,6	39,6 ± 4,5	8,3 ± 9,1
1000	98,6 ± 8,5	278,4 ± 24,0	27,8 ± 2,4	13,9 ± 13,7
2000	44,3 ± 10,4	125,1 ± 29,2	6,2 ± 1,5	- ± 28,9

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

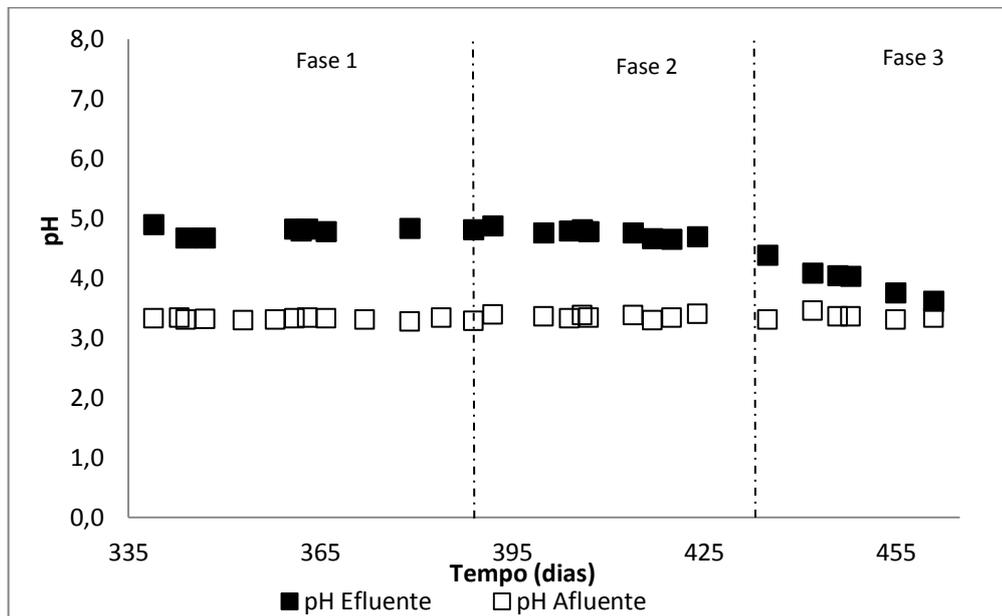
Analisando-se a Tabela 21, observa-se que para as concentrações de sulfeto médias presente no efluente, seria necessário maior consumo de sulfato pelo sistema. Assim, as eficiências estimadas apresentaram valores numericamente maiores que as eficiências obtidas pelo reator. Desse modo, a eficiência de remoção de sulfato, sobretudo nas Fases 1 e 2, embora pequenas, podem ter sido subestimada devido a fatores que resultaram em maior concentração de sulfato no efluente.



**Figura 49 - Valores estimados para remoção de sulfato, RSA.**

Fonte: do autor.

Durante toda a etapa de operação o sistema apresentou valores de pH inferiores a 5. Os resultados podem ser observados na Figura 50 e Tabela 22.



**Figura 50 - Valores de pH para RSA, Etapa 2.**

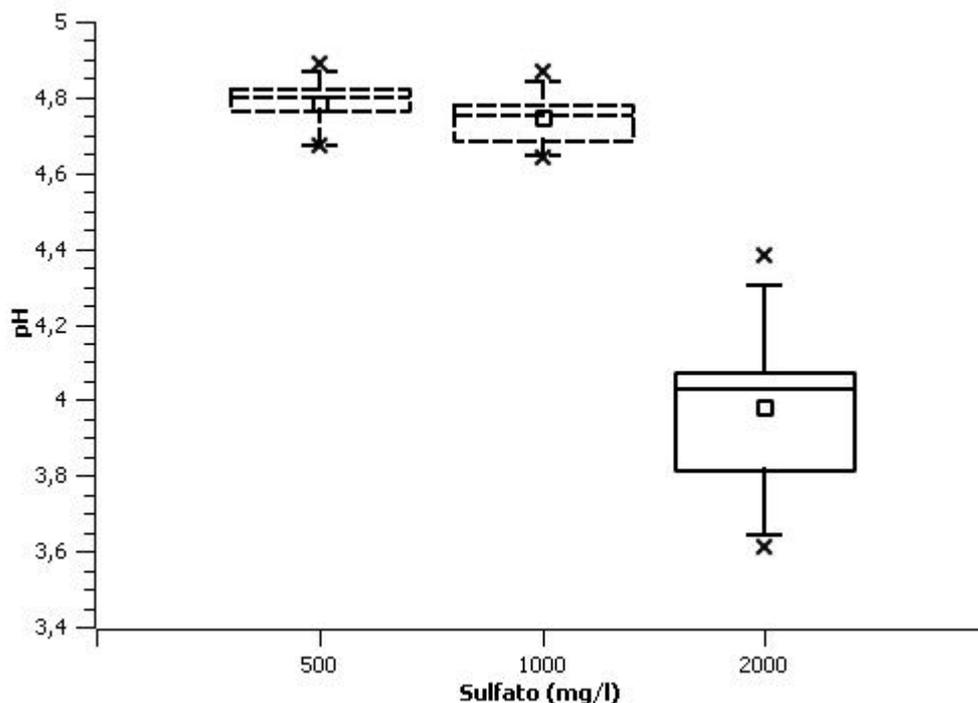
Fonte: do autor.

**Tabela 22 - Valores médios para pH afluente e efluente, RET, Etapa 2.**

		pH afluente*		pH efluente**	
Fase		Média	t-student	Média	t-student
1	(n= 13)* (n=9)**	3,3	0,01	4,8	0,04
2	(n= 9)* (n=9)**	3,3	0,03	4,7	0,06
3	(n=6)* (n=6)**	3,3	0,06	4,0	0,28

Fonte: do autor.

Os testes estatísticos ANOVA e Tukey, ( $p\text{-valor} = 1,03 \cdot 10^{-9} < \alpha$ ) indicaram que as Fase 2 e 3 apresentaram comportamento semelhante, em relação a pH efluente, mas diferiram-se da Fase 1. Observa-se na Figura 50 que o pH efluente mantinha valores aproximadamente constantes nas duas primeiras fases, mas apresentaram declínio na Fase 3, aproximando-se do valor afluente da DASM. Os resultados são apresentados em forma de Box Plot na Figura 51.

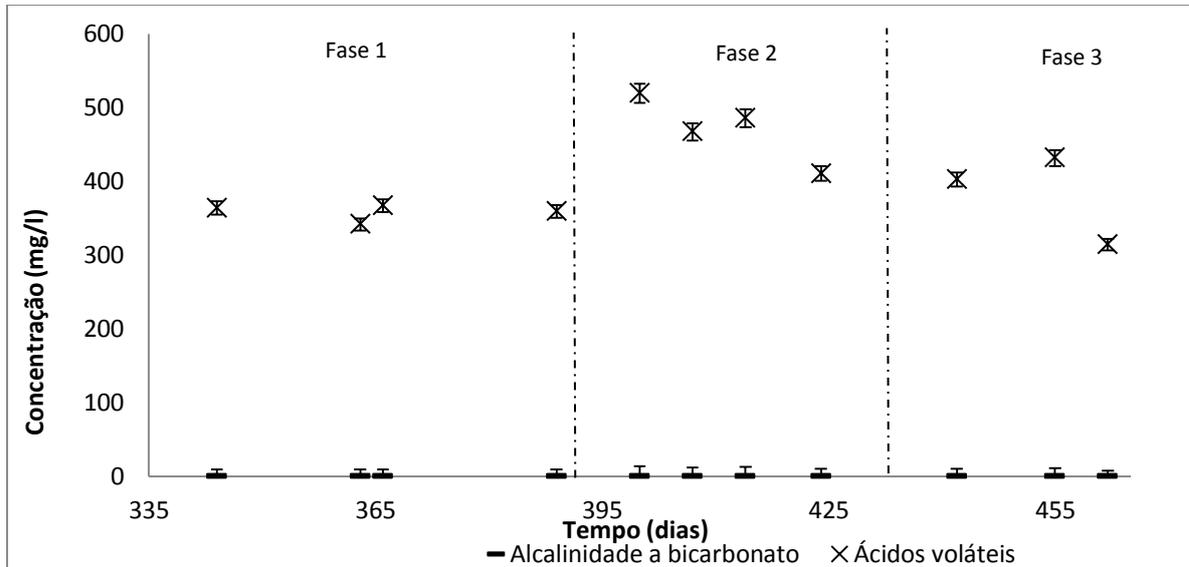


**Figura 51 - Comportamento do pH para as fases operacionais, RSA.**

Fonte: do autor.

Os valores podem ser decorrentes da ausência de produção de alcalinidade ( $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ ) e a acumulação de ácidos ( $\text{mgHAc}/\text{l}$ ) pelo sistema (Figura 52). No processo de acidificação da sacarose são fornecidos ao meio  $\text{H}_2$  e ácidos voláteis. Para elevadas gerações de ácidos, ocorrerá um desequilíbrio entre as relações sintróficas existentes entre os microrganismos (SPIMA et al., 1999).

Os resultados podem estar relacionados ao acúmulo de ácido acético no meio. Chen et al. (2008) verificaram que o acetato foi o produto com maior concentração durante a acidificação da sacarose. A faixa de pH, próxima a 5 nas Fases 1 e 2, podem estar relacionadas a acúmulo de ácido acético no meio, que tampona o meio nesta faixa de pH.

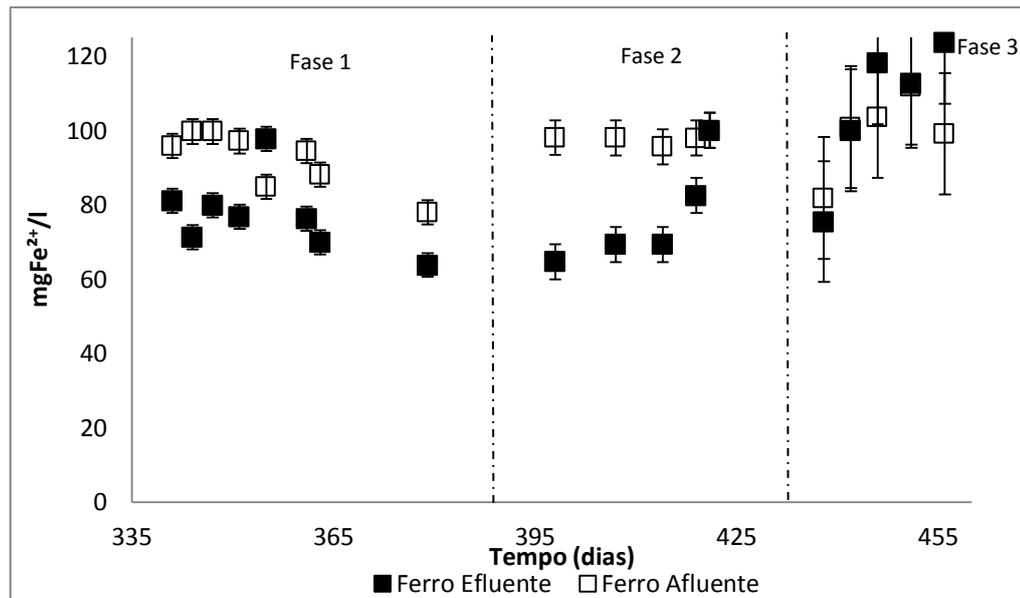


**Figura 52 - Alcalinidade e ácidos voláteis para RSA, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

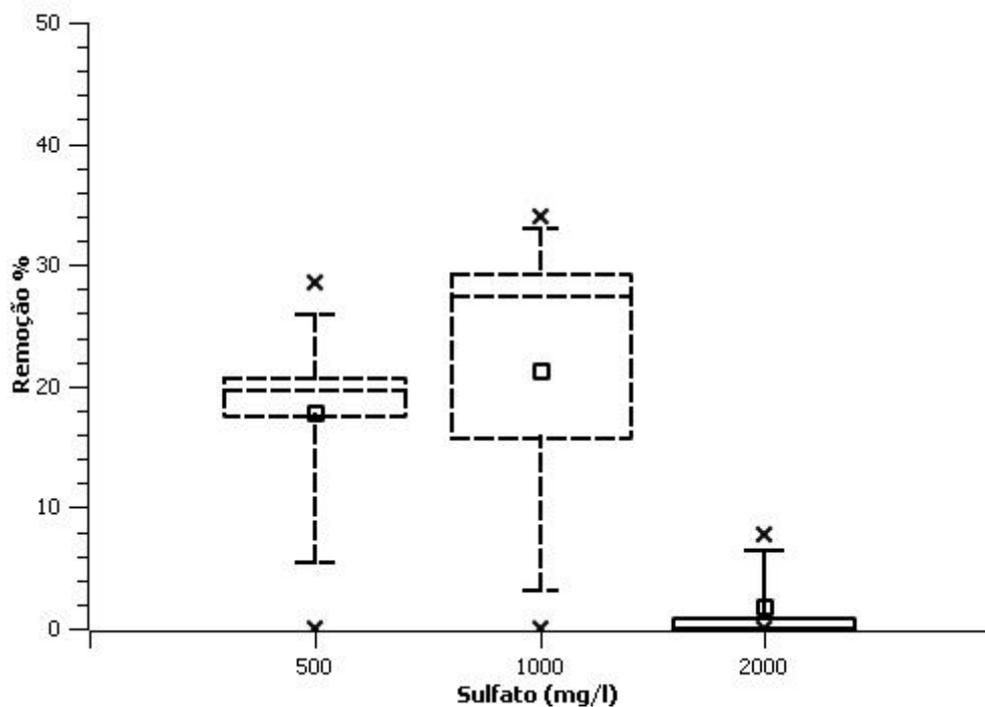
Outro parâmetro analisado no tratamento foi a remoção do íon ferroso. Durante as Fases 5 e 6 observaram-se baixas remoções do íon metálico (15-25%) e possíveis impactos negativos após a inserção do mesmo.

Para as fases operacionais, os resultados médios obtidos para Fase 1, 2 e 3 foram,  $(17,9 \pm 6,8)\%$ ,  $(21,3 \pm 17,0)\%$  e  $(1,7 \pm 4,2)\%$ , respectivamente. Os resultados para os valores afluente e efluente encontram-se na Figura 53 e as remoções médias apresentadas na Figura 54.



**Figura 53 - Íon ferroso afluente e efluente, para RSA, Etapa 2.**

Fonte: do autor.



**Figura 54 - Remoção média de  $\text{Fe}^{2+}$  para RSA, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Observou-se durante todas as fases de operação que o reator não apresentou significativa remoção de sulfato. Os efeitos da adição de  $\text{Fe}^{2+}$  parecem ter sido prejudiciais e persistentes, impactando negativamente no desempenho do reator. Foi relatado por Beli (2014) que a inserção de ferro ( $100 \text{ mgFe}^{2+}/\text{l}$ ) alterou a comunidade microbiana de reator

ASBR, embora concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  inferiores as 400 mg/l não tem sido consideradas como tóxicas para BRS (TARAK et al., 2004). Desse modo, além da adição do íon ferroso, outros fatores devem ser considerados para explicar a ineficiência do tratamento.

A chave para o tratamento de águas ricas em sulfato, quando se utiliza apenas a sacarose como fonte de carbono, está na geração de hidrogênio e utilização do produto como doador de elétrons para BRS (GREBEN et al., 2000; MIZUNO et al., 1998; SIPMA et al., 2009). Assim, foram verificados fatores que pudessem interferir na produção de hidrogênio pela acidificação da sacarose, em condições de concentração de sulfato.

As bactérias fermentativas podem produzir hidrogênio a partir da sacarose, conforme as Equações 14 e 17, que é então utilizado como doador de elétrons para as BRS. Como ocorreu o grande impacto no reator após adição do íon ferroso, foi verificado na literatura, se as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (50, 75 e 100 mg/l) eram inibitórias para este grupo de bactérias, e poderiam prejudicar a produção de hidrogênio pelas mesmas.

Lee et al. (2001) analisaram o efeito da adição de concentrações entre 20 e 4000 mg  $\text{FeCl}_2$ /l, correspondendo as concentrações de 5,6 e 1126,2 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l, respectivamente, na produção de hidrogênio a partir de solução de sacarose. A maior produção de hidrogênio foi obtida com a concentração de 800 mg  $\text{FeCl}_2$ /l (225,2 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l). Com base nos resultados obtidos pelos autores supracitados, foi descartada a hipótese de que a adição do íon ferroso na DASM poderia ter inibido a produção de hidrogênio.

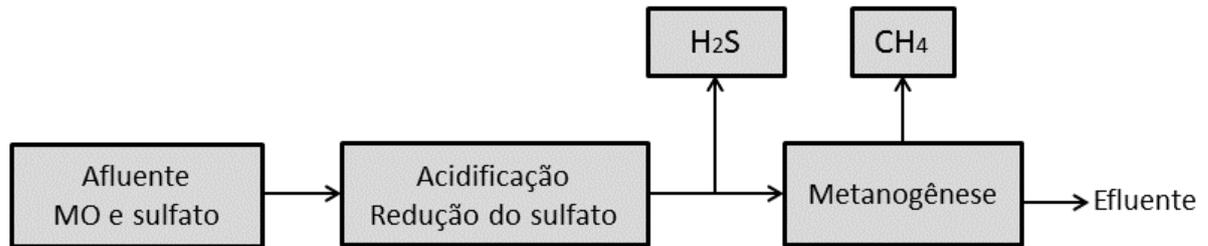
Desse modo, outros fatores podem ter contribuído para a ineficiência da sacarose como fonte de carbono, para as condições de tratamento impostas nesta pesquisa, como por exemplo, o TDH aplicado e o tipo de reator.

Chen et al. (2008) analisaram os efeitos do TDH na produção de hidrogênio por fermentação da sacarose em altas concentrações de sulfato (3000mg/l). Os valores de TDH testados variaram entre 2 e 10 e a taxa de carregamento orgânico entre 48 e 240 gDQO/l.dia, em pH igual a 5.5. O pH 5.5 foi considerado como ótimo para a operação e produção de hidrogênio, sob altas concentrações de sulfato. Os autores compararam os resultados obtidos com o TDH de 12 horas, por este valor apresentar elevadas eficiências para produção de hidrogênio. De acordo com os resultados os TDH iguais a 2 e 4 horas apresentaram baixas produções de hidrogênio. Comparando-se os TDH iguais a 6, 8 e 10, com o valor de referência (TDH = 12 h), houve incremento de 50%, 80% e 300%, respectivamente, na produção de  $\text{H}_2$ .

Mizuno et al. (1998b) verificaram a redução de sulfato em reator acidogênico em baixos TDH. Foi utilizada a sacarose como única fonte de carbono (10000 mg/l), pH entre 6 e 6,5, temperatura de 35°C. Foram avaliados os efeitos do TDH (2, 4, 6, 8 e 10) e concentração de sulfato (0, 600, 1200 e 2400 mg/l). Os autores concluíram que para baixos valores de TDH e altas concentrações de sulfato, o hidrogênio produzido pela acidificação da sacarose é predominantemente utilizado por BRS. Para altos TDH, ocorrerá a competição por hidrogênio entre as BRS e metanogênicas e que magnitude dessa competição será influenciada pela concentração de sulfato.

Greben et al. (2000) analisaram a utilização da sacarose como fonte de carbono em um reator de mistura completa em pH igual a 4. Houve grande aumento na eficiência de remoções de DQO e sulfato, quando modificado o TDH de 24 horas para 3,6. As remoções de DQO aumentaram de 38,5% para 54,4% e sulfato de 32,5% para 97,8%, após a redução do TDH. Os resultados mostraram que as BRS são mais competitivas em baixos TDH e menores relações  $DQO_{usada}/sulfato_{removido}$ , devido a rápida velocidade de crescimento quando comparado com as metanogênicas. Desse modo, as BRS apresentariam vantagens competitivas para utilização do hidrogênio.

Lens et al. (2001) verificaram que o tratamento anaeróbio de altas concentrações de matéria orgânica não acidificada, por exemplo, sacarose, pode exigir requisitos adicionais de projeto para eficiência do tratamento. As bactérias acidificantes rapidamente convertem a matéria orgânica não acidificada em  $H_2$  e AGV, os ácidos podem ser gerados em concentrações que superam a capacidade de serem metabolizados, causando acidificação do reator. O acúmulo de ácidos pode levar a acidificação do reator e causar falência total no sistema. O aumento de concentração de DQO afluente não acidificada pode causar impactos negativos nos grânulos de bactérias não acidificantes. O tratamento em estágios ou fases pode ser uma estratégia para eliminação do problema. Nesse tipo processo, ocorrem separadamente as etapas de acidificação e redução de sulfato da metanogênese (Figura 48). As fases podem ocorrer em reatores diferentes ou em compartimentos distintos de um mesmo reator.



**Figura 55 - Esquema para tratamento anaeróbico em duas fases.**

Fonte: Adaptado de Lopes et al. (2007b).

A utilização de reatores em estágios, operados em condições termofílicas podem apresentar vantagens na remoção de sulfato. O hidrogênio produzido no primeiro estágio é utilizado por BRS para redução de sulfato. O sulfeto gerado é removido antes de chegar no segundo estágio, eliminando o efeito de toxicidade às metanogênicas. As faixas termofílicas contribuem para redução da solubilidade do sulfeto na fase líquida (LENS et al., 2001; LOPES, 2007). Sistemas termofílicos em dois estágios, utilizando a sacarose como fonte de carbono, e baixos valores de TDH (4-10h) apresentaram altas eficiências na remoção de matéria orgânica e sulfato (LOPES et al., 2007; LOPES et al., 2007b; LOPES et al., 2010; SIPMA et al., 1999).

### 5.2.3 Resultados para reator alimentado com soro de leite

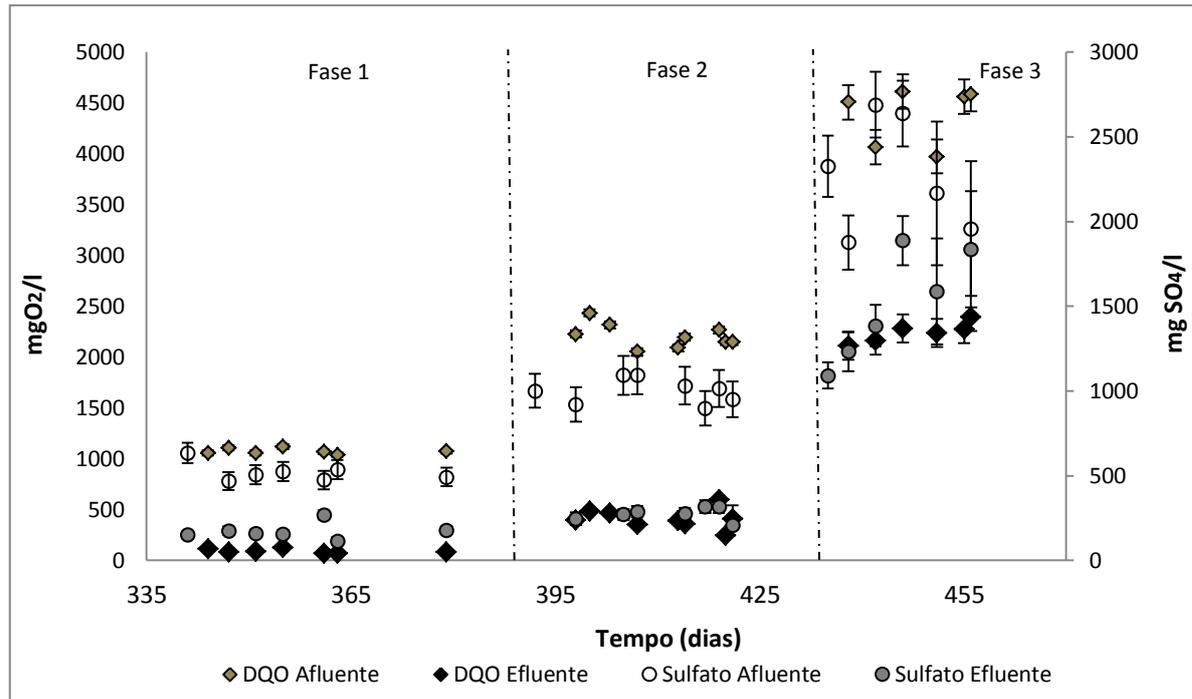
A Figura 56 apresenta os resultados para RSO nas fases operacionais. Os valores para as remoções médias encontram-se na Tabela 23.

**Tabela 23 - Remoções médias para DQO e sulfato**

Fase	DQO		Sulfato	
	Média	t-student	Média	t-student
1 (n= 7)* (n=7)**	91,6	2,0	66,2	10,7
2 (n=9)* (n=8)**	81,5	3,0	72,4	3,6
3 (n=6)* (n=6)**	48,7	3,5	32,9	17,7

Nota: número de amostras: \*DQO e \*\*sulfato.

Fonte: do autor.



**Figura 56 - Resultados para DQO e sulfato para RSO, Etapa 2.**

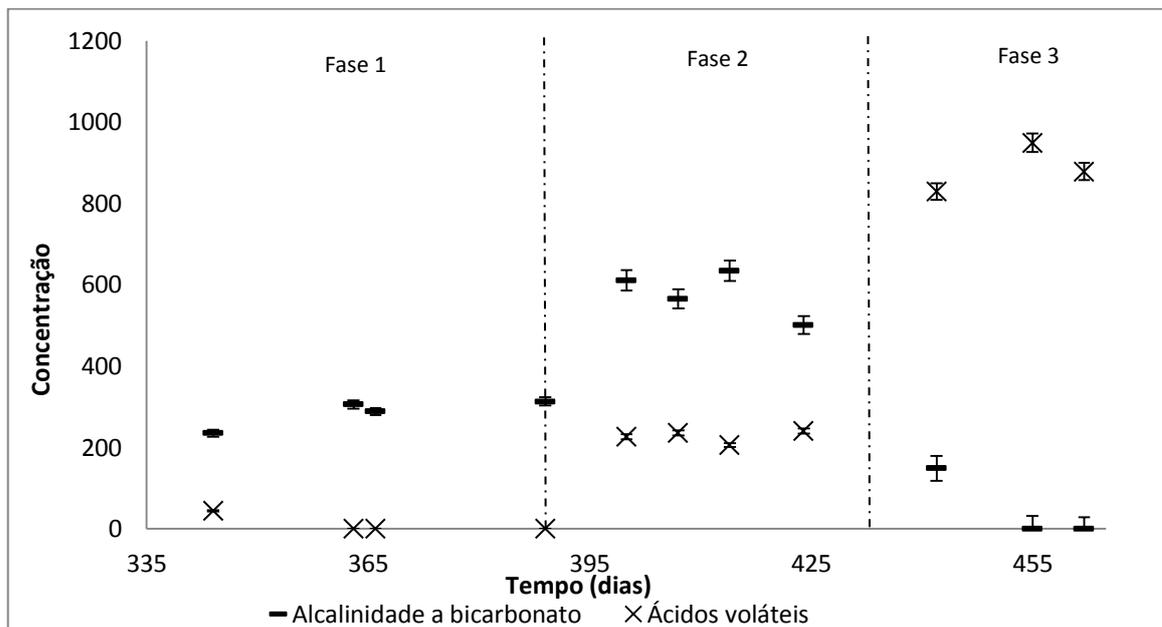
Fonte: do autor.

A Fase 1 apresentou elevada remoção de matéria orgânica, como valor médio de  $(91,6 \pm 2,0)\%$  (mín. 88,9% e máx. 93,5%). Com a modificação na concentração de sulfato para 1000 mg/l, sob  $DQO/SO_4^{2-} = 2$ , houve queda de aproximadamente 11% na eficiência e remoção da matéria orgânica. O valor médio de remoção para Fase 2 foi de  $(81,5 \pm 3,0)\%$  (mín. 73,5% e máx. 88,5%). Para a última fase de operação, utilizando-se 2000 mg/l de sulfato, houve queda de 40% na eficiência quando comparada com a Fase 2 e 47% comparando-se com a Fase 1. A eficiência de remoção de matéria orgânica decresceu para  $(46,7 \pm 3,5)\%$  (máx. 43,6% e máx. 50,5%).

O reator apresentou queda na eficiência para remoção de matéria orgânica, à medida que se aumentaram as concentrações de DQO e sulfato afluente. Os baixos valores de incerteza indicam que em todas as fases que o reator apresentou estabilidade.

Bertolino (2012) utilizou o glicerol como fonte de carbono para BRS. O substrato por se tratar de matéria orgânica complexa, assim como o soro, precisa ser hidrolisado inicialmente por bactérias fermentativas, para poder ser utilizado por BRS. No entanto, o substrato pode ser rapidamente fermentado, e o acúmulo de intermediários aumentar a concentração de ácidos e reduzir o pH do reator, prejudicando a sulfetogênese. A autora observou que a competição entre BRS e fermentativas prejudicou a sulfetogênese, principalmente em condições de alta carga orgânica.

Os resultados obtidos para a Fase 3, em relação a remoção de DQO e sulfato, podem sugerir a competição entre BRS e bactérias fermentativas conforme observado por Bertolino (2012). A modificação da concentração de matéria orgânica para 4000mg/l pode ter gerado melhores condições competitivas para as bactérias fermentativas. A rápida fermentação do soro por bactérias fermentativas, gerando intermediários e acumulação de ácidos, pode justificar a grande variação na concentração de ácidos no sistema entre as Fases 2 e 3 (Figura 57) , aumentando o valor médio de 226,7 mgHAc/l para 885,4 mgHAc/l.

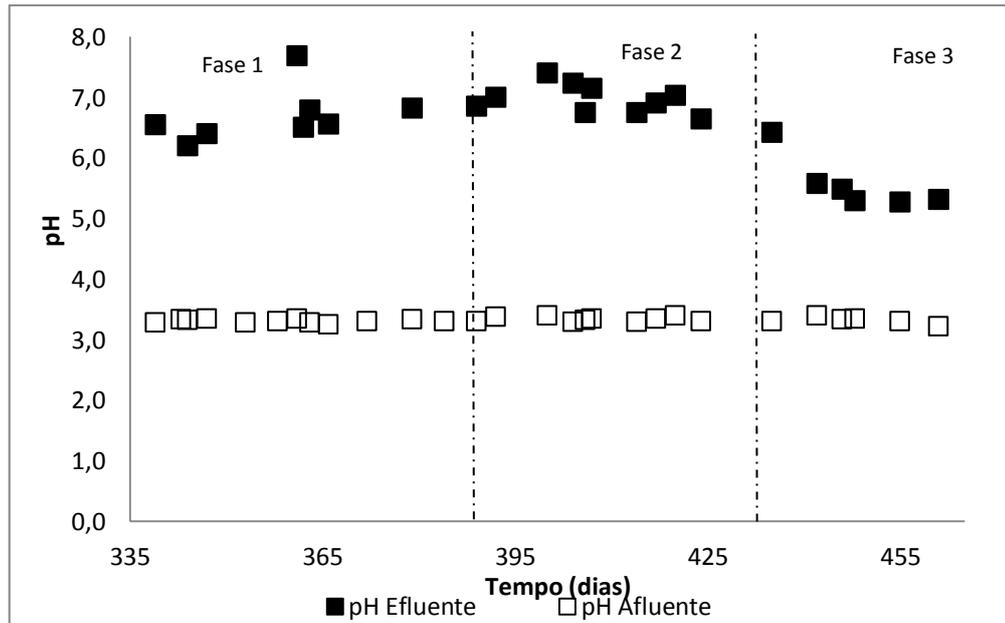


**Figura 57 - Alcalinidade e ácidos RSO, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Observa-se ainda na Figura 57 que houve aumento de alcalinidade a bicarbonato entre as Fases 1 e 2, o valor médio subiu de 285,1 mgCaCO<sub>3</sub>/l para 577,6 mgCaCO<sub>3</sub>/l, respectivamente. O aumento da alcalinidade foi proveniente da redução biológica do sulfato e o incremento na concentração de ácidos entre as Fases 1 e 2, pode ter sido decorrente da redução do sulfato por oxidação incompleta ou ainda por acúmulo de intermediários por bactérias fermentativas. Todos estes fatores são relacionados a fatores de competição/sintrofismo entre o consórcio microbiano.

Novamente referindo-se a Fase 3 e os efeitos da possível competição entre as BRS e fermentativas, observa-se na Figura 57 que houve a ausência de alcalinidade a bicarbonato e grande elevação dos ácidos voláteis. Estes fatores podem ter resultado na queda do pH (Figura 58).

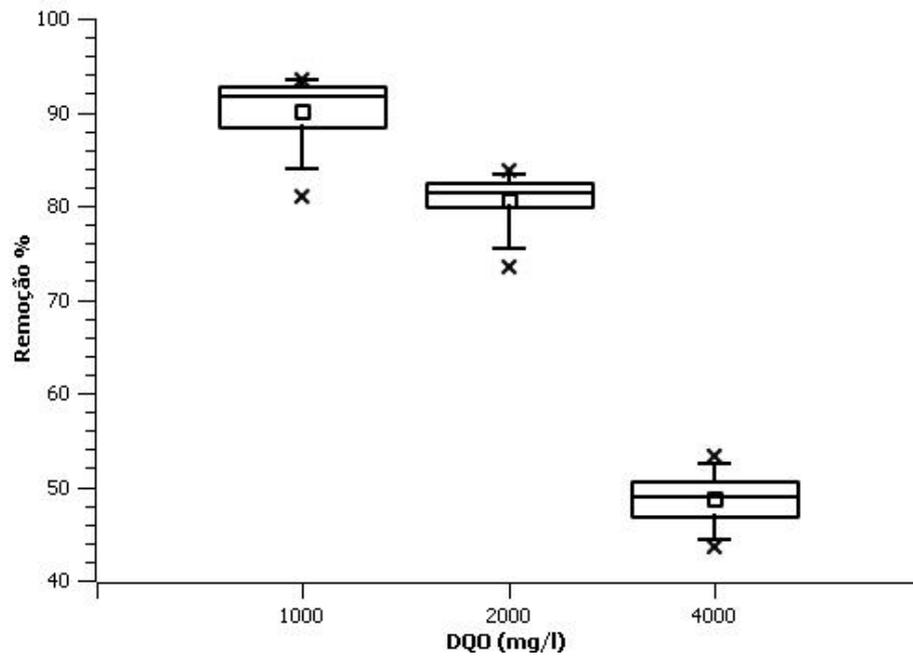


**Figura 58 - pH afluente e efluente para RSO, etapa 2.**

Fonte: do autor.

Sampaio (2015) utilizou a mesma fonte de carbono em relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , para tratamento de DASM. Também foi observada a queda na remoção de DQO para maiores cargas de matéria orgânica e sulfato. As eficiências obtidas foram 84%, 74% e 68%, para 500, 1000 e 1500  $mgSO_4^{2-}/l$ , respectivamente.

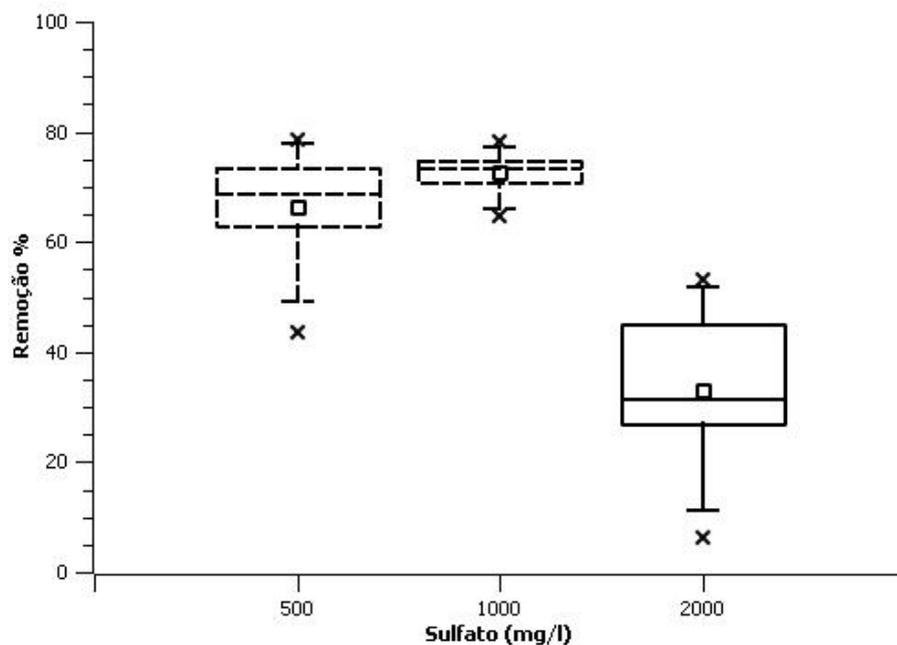
A análise de variância (ANOVA) resultou em p-valor igual a  $4,79 \cdot 10^{-15}$ . O p-valor encontrado é menor que  $\alpha=0,05$ , indicando houve diferenças significativas entre pelo menos duas fases. Realizando-se o teste Tukey, verificou-se que o aumento das concentrações afluentes resultou em modificações significativas na remoção de matéria orgânica pelo reator (Figura 59).



**Figura 59 - Remoções médias de DQO para RSO, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Em relação à remoção de sulfato, as remoções médias de sulfato foram, respectivamente,  $(66,2 \pm 10,7)\%$  (mín.62,5% e máx.78,5%),  $(72,4 \pm 3,6)\%$  (mín. 64,8% e máx. 78,1%) e  $(32,9 \pm 17,7)\%$  (mín.6,2% e máx.53,1%). As Fases 1 e 2 não apresentaram mudanças significativas, segundo ANOVA e teste de Tukey (Figura 60).

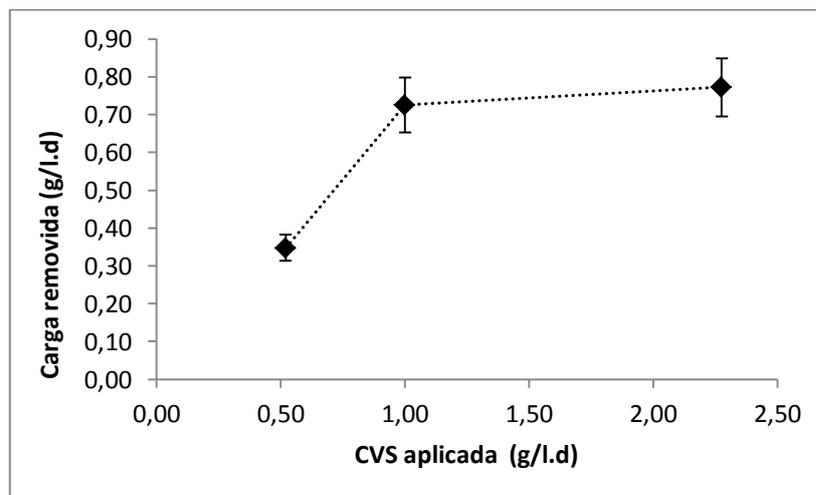


**Figura 60 - Remoções médias de sulfato para RSO, Etapa 2.**

Fonte: do autor.

Outros trabalhos que utilizaram o soro de leite como fonte de carbono para tratamento de DAM, também obtiveram máximas eficiências de remoção de sulfato na ordem de 70%. Jiménez-Rodríguez et al. (2010), utilizando reator de leito fixo, alcançaram máxima eficiência de 68,1 %, para o TDH de 8 dias e relação  $DQO/SO_4^{2-}=2$ . Reator UASB operado por Sampaio (2015) obteve a máxima remoção de sulfato ( $74 \pm 9\%$ ) para a concentração de  $1000\text{mg}SO_4^{2-}/\text{l}$  e  $DQO/SO_4^{2-}=1$ , em TDH igual a 24 horas.

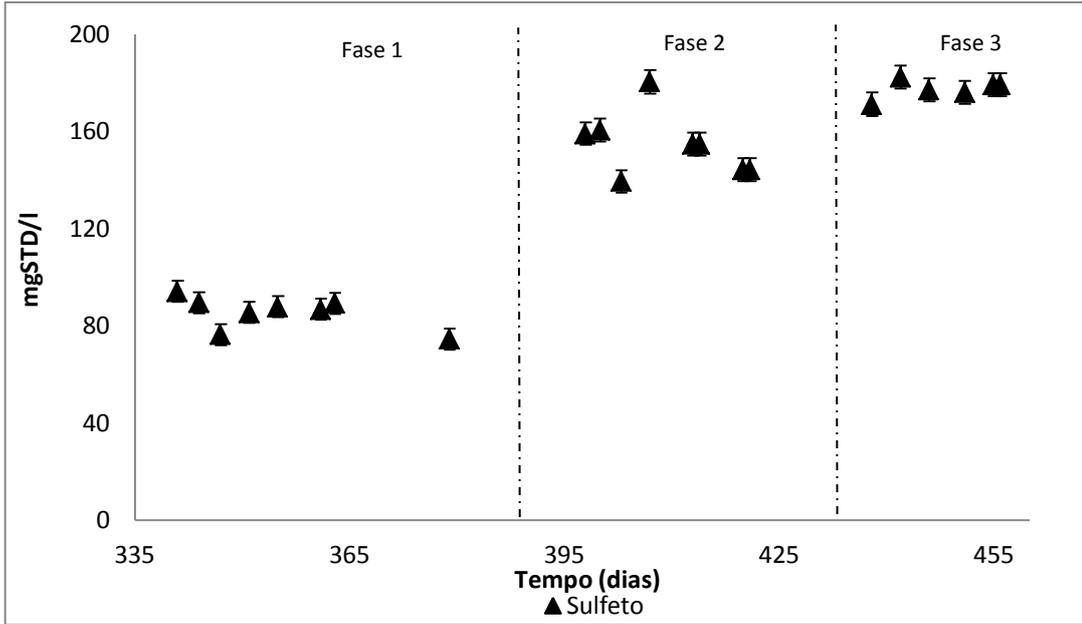
A Figura 61 apresenta o comportamento do reator quando submetido às concentrações crescentes de sulfato. Entre as Fases 1 e 2, percebe-se o crescimento foi linear. Esse comportamento é observado também na Figura 58, pois o teste de Tukey indicou que as duas primeiras fases não apresentaram diferença significativa. Assim, para manter a mesma eficiência, quando se dobrou a concentração de sulfato o sistema respondeu proporcionalmente na redução do íon. Na transição entre as Fases 2 e 3 observa-se que não ocorre relação de proporcionalidade entre carga aplicada e carga removida e que o sistema apresentou queda na eficiência de remoção.



**Figura 61 - Cargas aplicadas x cargas removida**

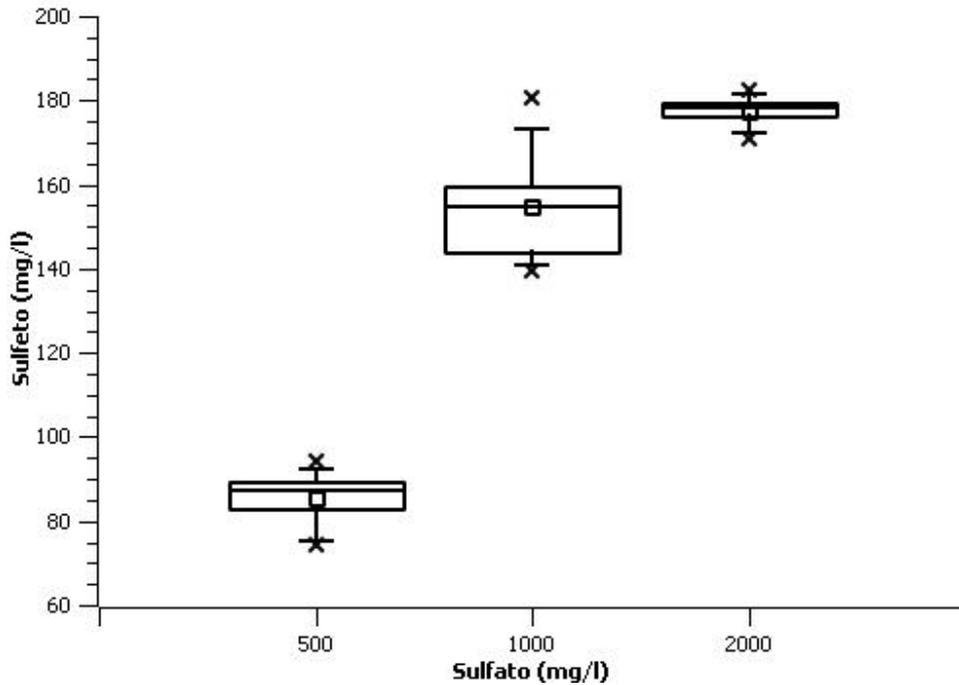
Fonte: do autor.

As concentrações de sulfeto total dissolvido, no decorrer das fases operacionais, encontram-se na Figura 62. As concentrações médias de sulfeto na fase líquida foram  $(85,46 \pm 5,62)$  mg/l,  $(154,62 \pm 10,78)$  mg/l e  $(177,47 \pm 3,98)$  mg/l, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.



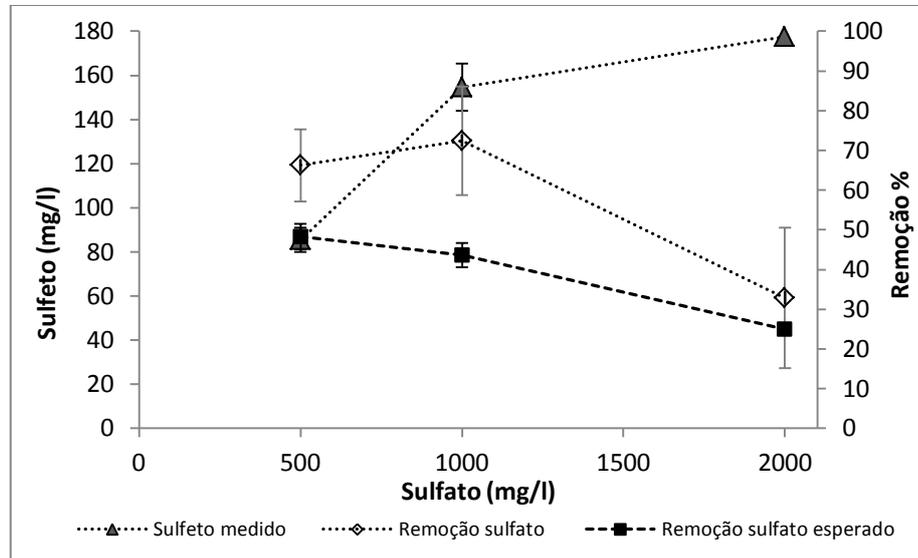
**Figura 62 - Concentração de sulfeto total dissolvido para RSO, Etapa 2.**  
 Fonte: do autor.

As análises estatísticas ANOVA e Tukey estão expressas na Figura 63. As modificações nas condições afluentes causaram mudança no comportamento do reator, em relação a concentração de sulfeto na fase líquida. O reator apresentou maiores concentrações de sulfeto quando comparado com os demais.



**Figura 63 - Concentração média de sulfeto na fase líquida para RSO, Etapa 2.**  
 Fonte: do autor.

A avaliação conjunta da concentração média de sulfeto na fase líquida como a redução de sulfato é apresentada na Figura 64.



**Figura 64 - Comparação entre valor de sulfeto na fase líquida e remoção de sulfato.**  
Fonte: do autor.

Foi realizada a estimativa de sulfato esperado para a concentração de sulfeto na fase líquida encontrada durante as fases de operação. Observa-se que para Fase 1 e 2, a remoção de sulfato proporcional a quantidade de sulfeto encontra-se subestimada. Desse modo, é possível concluir que a concentração de sulfeto média, para as Fases 1 e 2 apresentam valores abaixo do esperado. As considerações feitas por Rodriguez et al. (2012) a respeito de fatores que podem levar a valores subestimados de sulfeto, foram discutidas anteriormente.

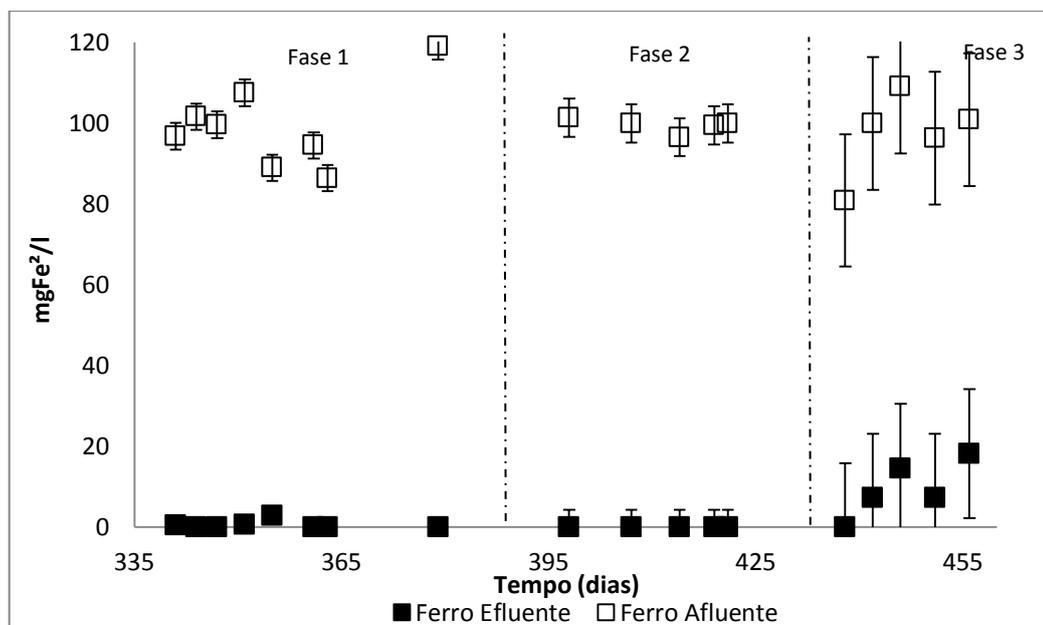
Observou-se no decorrer da operação, acumulação de sólidos esbranquiçados (com características de enxofre elementar), na parte superior do reator, terminais dos pontos de coleta e até mesmo no selo hídrico (Figura 65).



**Figura 65 - Presença de enxofre no selo hídrico em RSO.**

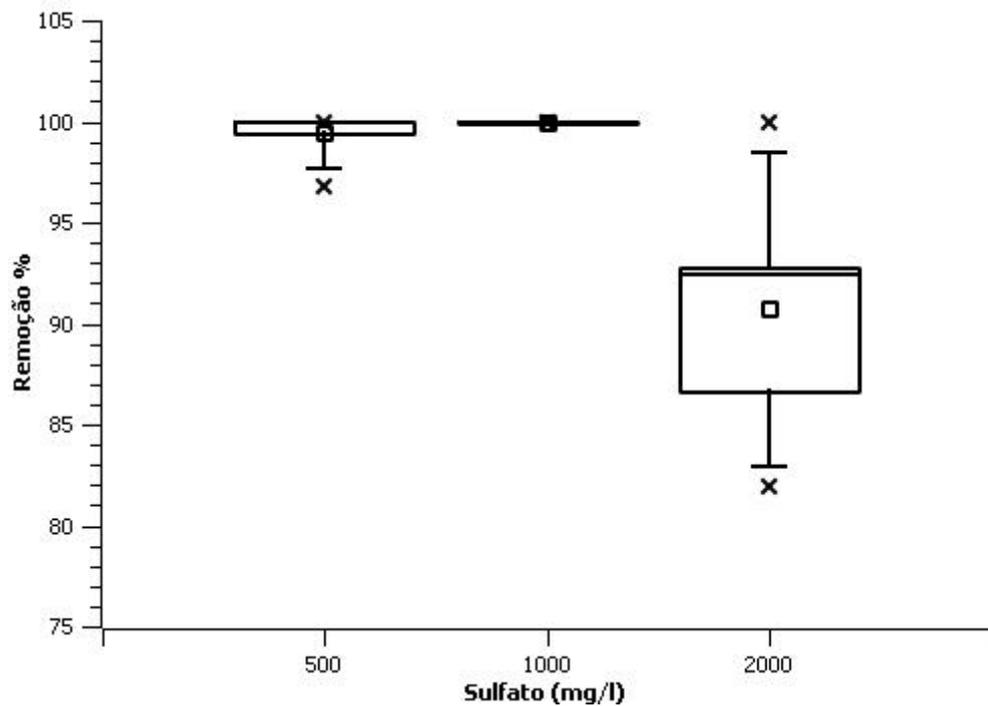
Fonte: do autor.

Parte do sulfeto pode ter sido utilizada para a precipitação de metais, como o  $\text{Fe}^{2+}$ . Observa-se na Figura 66 a elevada eficiência de remoção do íon ferroso, os valores médios obtidos foram  $(99,5 \pm 0,9)\%$ ,  $100\%$  e  $(90,7 \pm 8,5)\%$ , para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores submetidos a ANOVA e Tukey encontram-se na Figura 67.



**Figura 66 - Resultados para ferro afluente e efluente para RSO, Etapa 2.**

Fonte: do autor.



**Figura 67 - Remoções médias para íon ferroso para RSO, Etapa 2**

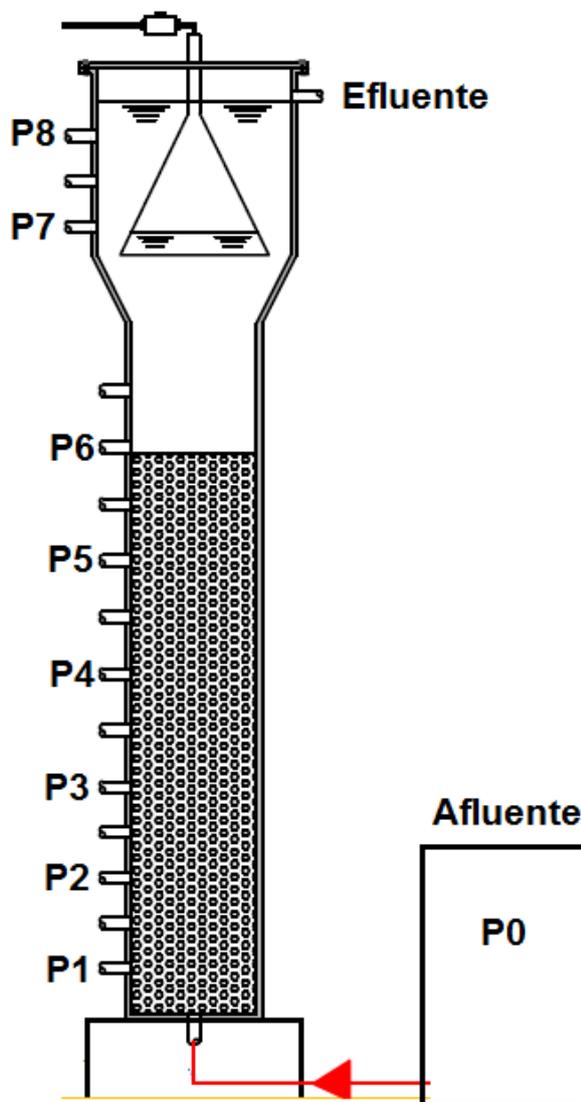
Fonte: do autor.

Jeménez-Rodríguez et al. (2009) obtiveram elevadas remoções de íons metálicos, utilizando soro de leite com fonte de carbono para BRS. As melhores eficiências foram obtidas para pH igual a 5,5. Foram obtidas as eficiências 91,3, 96,1, 79,0 e 99,0% para Fe, Cu, Zn e Al, respectivamente.

Sampaio (2015) utilizando soro de leite em reator UASB com pH igual a 4, obteve eficiências iguais a 99% para Fe, Cu e Zn.

### 5.2.4 Perfis espaciais

Ao término de cada fase da operação foram realizadas análises espaciais ao longo dos reatores. As amostras foram coletadas de cima para baixo, porém as numerações no gráfico consideram como 0 o afluente e os números de 1 a 8, posições intermediárias entre o fluxo ascendente do reator (Figura 68). Os resultados são apresentados em gráficos e Tabelas.

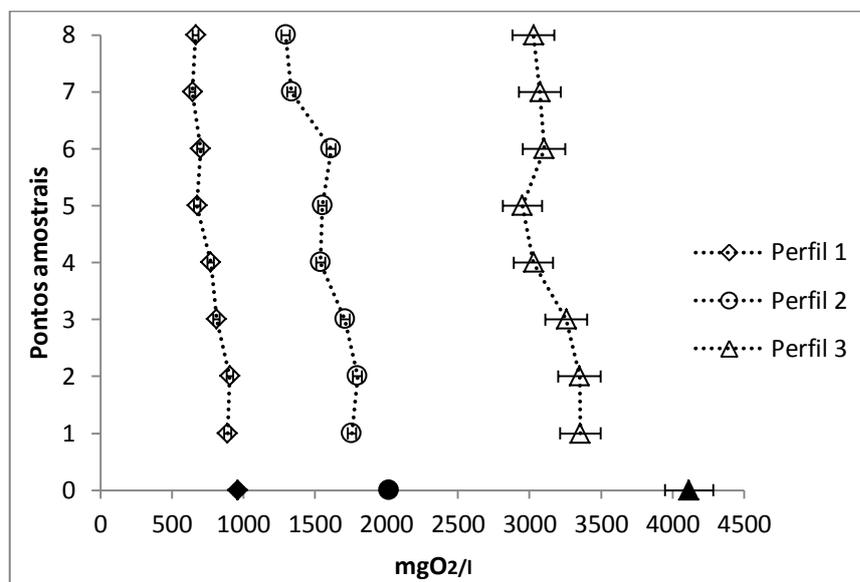


**Figura 68 - Pontos de amostragem para perfis espaciais**

Fonte: do autor.

## 5.2.4.1 Perfil Reator alimentado com etanol (RET)

A Figura 69 apresenta os resultados para as análises de DQO de RET e a Tabela 24 as eficiências de remoções ao longo dos pontos amostrais



**Figura 69 - Perfil para DQO, RET.**

Fonte: do autor.

**Tabela 24 - Eficiências de remoção ao longo do perfil**

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	958,3	-	2015,3	-	4115,8	-
<b>P1</b>	890,2	7,1	1758,8	12,7	3355,4	18,5
<b>P2</b>	905,8	5,5	1797,9	10,8	3350,0	18,6
<b>P3</b>	812,9	15,2	1709,8	15,2	3257,7	20,8
<b>P4</b>	772,9	19,3	1540,3	23,6	3028,4	26,4
<b>P5</b>	676,4	29,4	1552,1	23,0	2949,9	28,3
<b>P6</b>	700,1	26,9	1614,3	19,9	3102,2	24,6
<b>P7</b>	644,1	32,8	1337,8	33,6	3073,6	25,3
<b>P8</b>	666,4	30,5	1296,0	35,7	3029,2	26,4

Fonte: do autor.

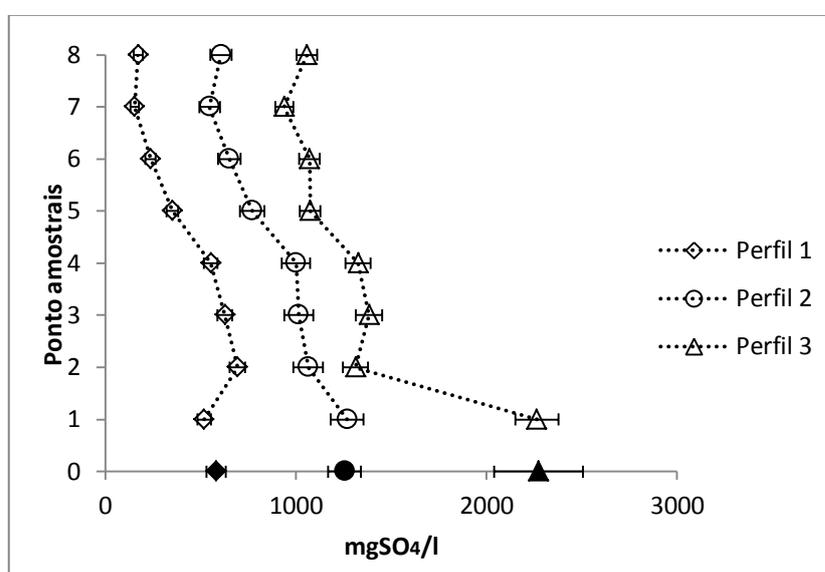
As variações nos resultados ao longo dos pontos de amostragem podem ser devido a diferenças no grau de adaptabilidade da biomassa, distribuição da biomassa, possível acumulação de resíduos ou formação de caminhos preferenciais.

Para a Fase 1 as remoções de DQO foram mais expressivas em P5 (29,41%) e manteve-se até P8 valores próximos a 30%.

Para a Fase 2, ocorreram remoções na ordem de 20% nas regiões de amostragem P4-P6 e os valores para máximas remoções foram obtidos nos pontos P7 e P8.

O último perfil analisado, Fase 3, o reator atinge remoções superiores a 18% desde os primeiros pontos de análise mantem-se aproximadamente estável a partir do ponto P4.

A Figura 70 apresenta os resultados para análises de sulfato, cujas eficiências encontram-se na Tabela 25.



**Figura 70 - Perfil sulfato, RET.**

Fonte: do autor.

**Tabela 25 - Eficiências de remoção de sulfato ao longo do perfil**

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	583,4	-	1255,6	-	2273,7	-
<b>P1</b>	518,9	11,1	1269,8	-	2264,1	0,4
<b>P2</b>	694,5	-	1066,0	15,1	1313,8	42,2
<b>P3</b>	628,2	-	1015,1	19,2	1384,2	39,1
<b>P4</b>	554,0	5,0	1000,9	20,3	1327,0	41,6
<b>P5</b>	353,0	39,5	771,7	38,5	1076,2	52,7
<b>P6</b>	238,8	59,1	650,0	48,2	1071,8	52,9
<b>P7</b>	154,9	73,4	548,1	56,3	939,8	58,7
<b>P8</b>	173,4	70,3	607,5	51,6	1058,6	53,4

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

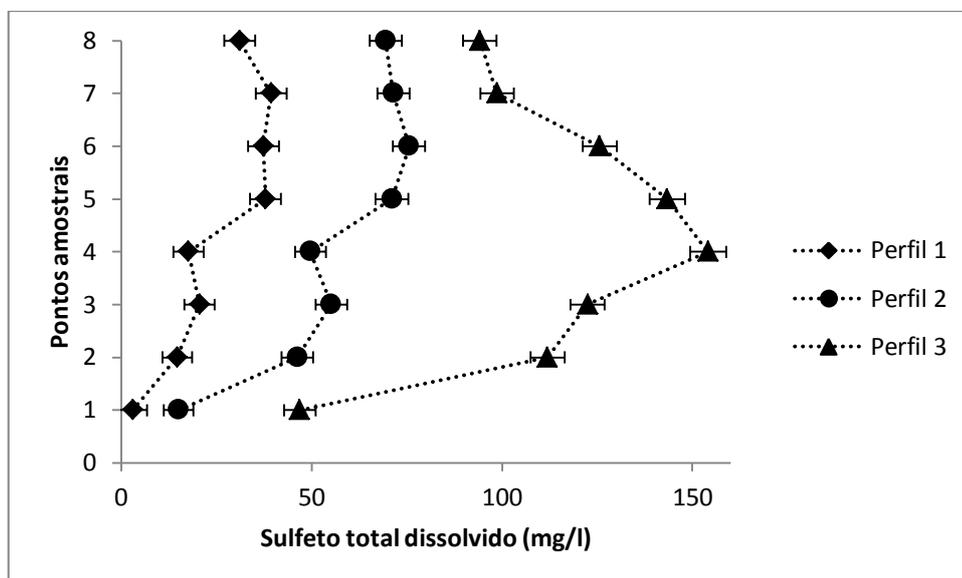
Para a Fase 1 o reator não apresenta remoções significativas até o ponto P4, sugerindo baixa atividade da biomassa. Os valores encontrados em P2 e P3 foram superiores ao afluente, porém analisando-se graficamente, observa-se que se encontram nas faixas de incertezas delimitadas pelas barras de erro. O reator apresenta expressiva remoção de sulfato a partir do ponto P5 (39,5%). O máximo de eficiência se estabiliza no ponto P7, com valor na ordem de 70%.

Para as Fases 2 e 3, observa-se que a partir do ponto P2 ocorrem remoções de sulfato, sugerindo maior adaptabilidade da biomassa quando comparado com a Fase 1. As remoções são mais expressivas a partir de P5 estabilizando-se, nos valores máximos, a partir de P7.

Para as Fases 1 e 2, o comportamento gráfico da concentração de sulfeto total dissolvido (Figura 71) apresentam semelhanças e são mais facilmente associáveis ao comportamento das referidas fases, para remoção de sulfato.

Analisando-se a Figura 70, observa-se que houve baixa redução de sulfato até o ponto P4, o que resulta em baixa concentração de sulfeto (Figura 71). A elevação na remoção de sulfato em P5 resulta em maior concentração de sulfeto no mesmo ponto (Figura 70).

Já para a Fase 3, ocorre comportamento diferente entre os pontos P4 e P6, ocorrendo o decréscimo na concentração de sulfeto até P7. Os valores são apresentados na Tabela 26.



**Figura 71 - Perfil sulfeto, RET.**

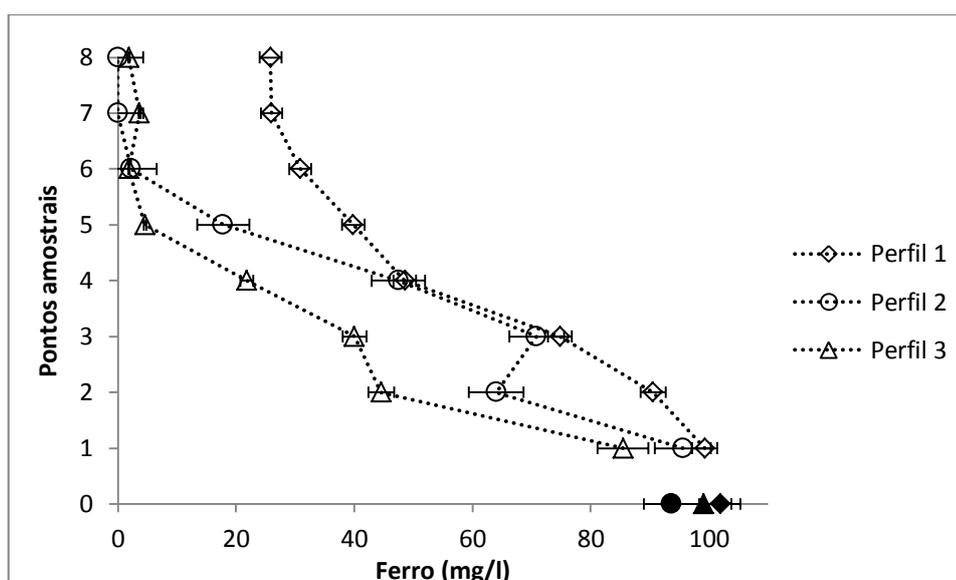
Fonte: do autor.

Pontos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	STD (mg/l)	STD (mg/l)	STD (mg/l)
<b>P0</b>	-	-	-
<b>P1</b>	3,0	15,1	46,9
<b>P2</b>	14,7	46,3	112,0
<b>P3</b>	20,6	55,2	122,5
<b>P4</b>	17,7	49,7	154,1
<b>P5</b>	38,0	71,1	143,4
<b>P6</b>	37,4	75,6	125,7
<b>P7</b>	39,4	71,4	98,7
<b>P8</b>	31,1	69,4	94,2

Fonte: do autor.

Em relação à remoção de ferro, nas Fases 1 e 2 ocorreram remoções significativas a partir do ponto P4, com aproximadamente 50 % de eficiência. As remoções ocorrem gradativamente atingindo eficiências de 74% e 100%, para as Fases 1 e 2, respectivamente. Para a Fase 3, a partir de P2 ocorreram remoções superiores a 50% e remoções superiores a 95% a partir de P5. Os resultados mostram a adaptabilidade do sistema para remoção do íon. Os resultados são apresentados na Figura 72 e Tabela 28.

Analisando-se a Tabela 26, observa-se que as maiores concentrações de sulfeto total dissolvido nas Fases 2 e 3, geraram maiores eficiências na remoção de ferro (Tabela 27). Os resultados indicam a ocorrência de remoção em forma de precipitação em sulfeto metálicos.



**Figura 72 - Perfil para ferro, RET.**

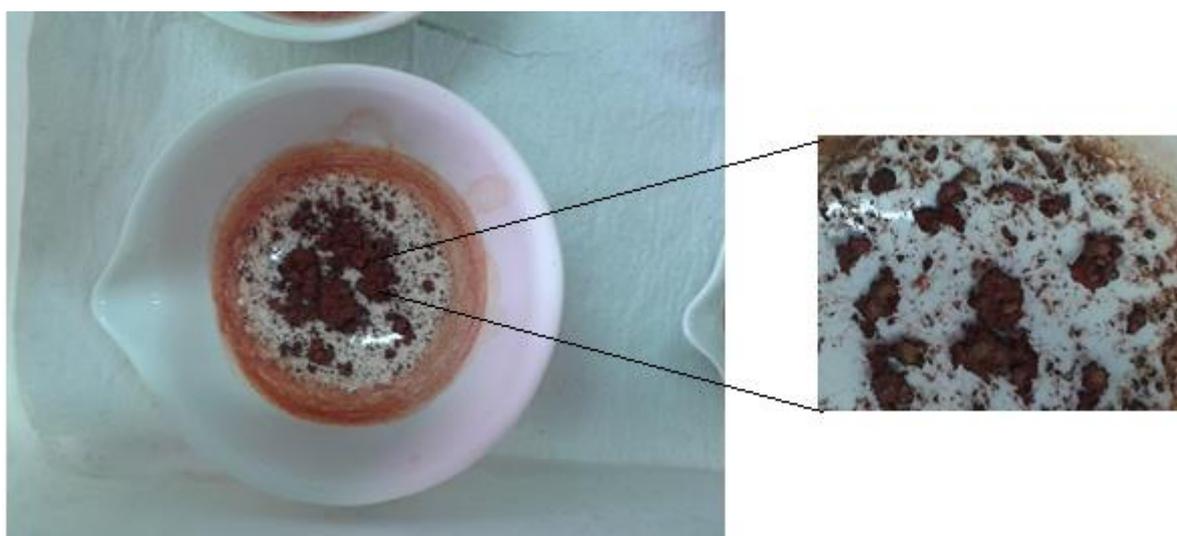
Fonte: do autor.

**Tabela 27 - Remoção de ferro ao longo do perfil**

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	102,0	-	93,7	-	99,1	-
<b>P1</b>	99,3	2,6	95,6	0,0	85,5	13,8
<b>P2</b>	90,6	11,2	64,0	31,7	44,6	55,0
<b>P3</b>	74,8	26,6	70,8	24,4	40,0	59,6
<b>P4</b>	48,6	52,4	47,5	49,3	21,8	77,9
<b>P5</b>	39,8	61,0	17,8	81,0	4,6	95,4
<b>P6</b>	30,9	69,7	2,3	97,6	1,9	98,1
<b>P7</b>	26,0	74,5	0,0	100,0	3,7	96,3
<b>P8</b>	25,8	74,7	0,0	100,0	1,9	98,1

Fonte: do autor.

Foi observada, durante a amostragem de biomassa, a possível adsorção de metal junto ao lodo (Figura 73). Esse processo pode ter contribuído para a remoção de íon metálico.

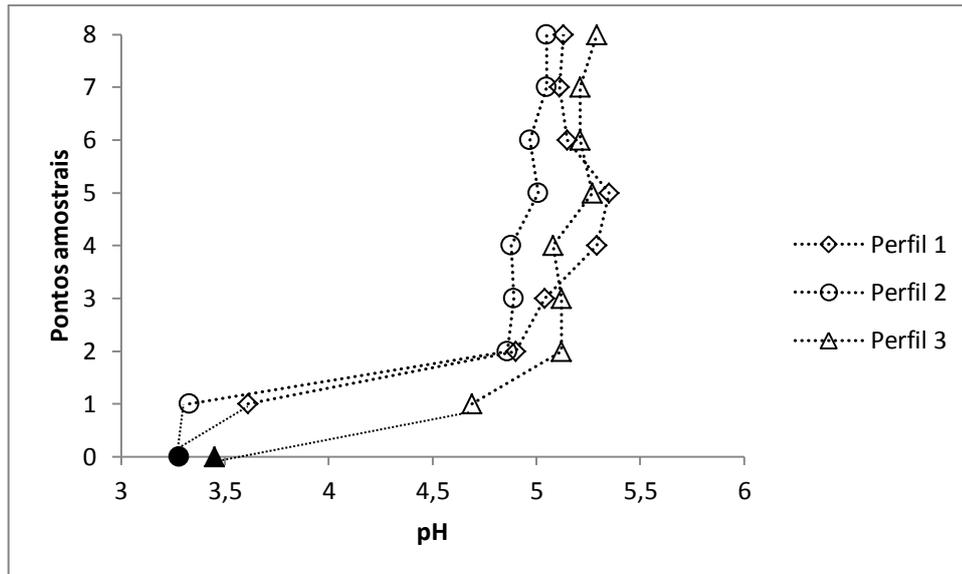


**Figura 73 - Presença de ferro adsorvido no lodo.**

Fonte: do autor.

A avaliação do pH ao longo do perfil de RET encontra-se na Figura 74 e Tabela 28. Os resultados para os três perfis espaciais mostram que a partir de P2 o pH atinge valor próximo a 5,0 e apresenta pouca elevação nas faixas entre P3-P8.

Realizando-se a análise estatística ANOVA, para 95% de significância, encontrou-se p-valor igual a 0,323. O p-valor indica que igual comportamento entre os três perfis, em relação à elevação do pH.



**Figura 74 - Perfil para pH, RET.**

Fonte: do autor.

**Tabela 28 - Valores para pH, RET**

Pontos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	pH	pH	pH
<b>P0</b>	3,3	3,3	3,4
<b>P1</b>	3,6	3,3	4,7
<b>P2</b>	4,9	4,9	5,1
<b>P3</b>	5,0	4,9	5,1
<b>P4</b>	5,3	4,9	5,1
<b>P5</b>	5,3	5,0	5,3
<b>P6</b>	5,1	5,0	5,2
<b>P7</b>	5,1	5,0	5,2
<b>P8</b>	5,1	5,0	5,3

Fonte: do autor.

## 5.2.4.2 Perfis reator alimentado com sacarose (RSA)

A Figura 75 e Tabela 29 apresentam os resultados para DQO.

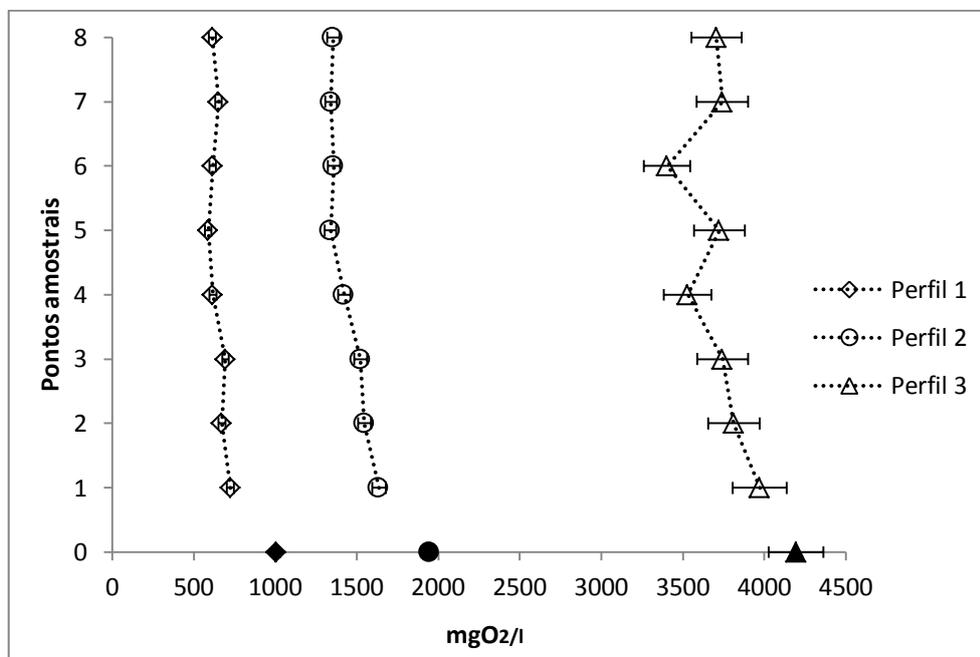


Figura 75 - Perfil DQO, RSA.

Fonte: do autor.

Tabela 29 - Valores para DQO

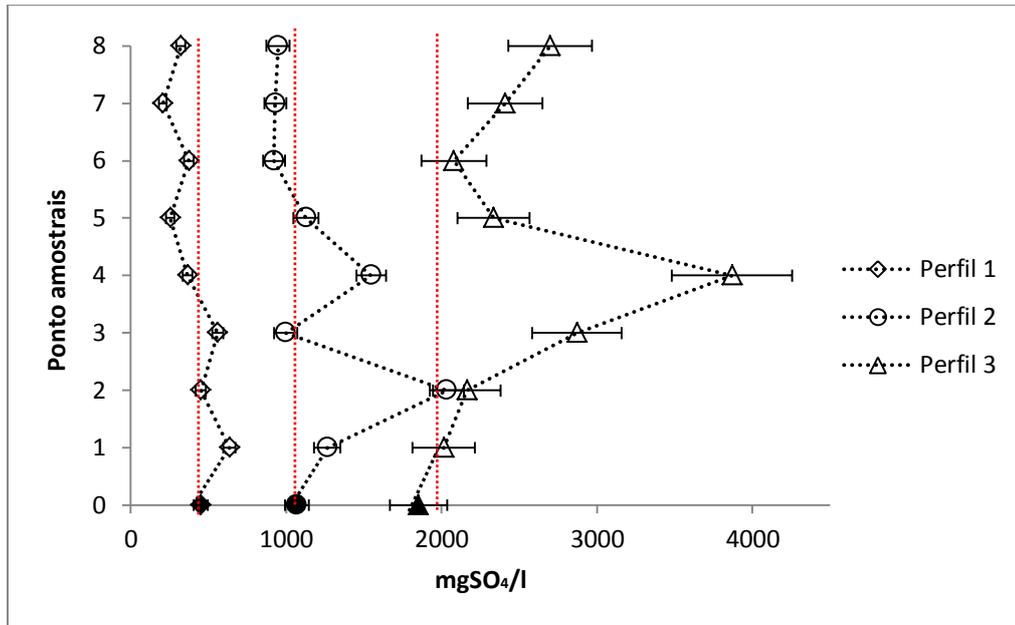
Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	1004,6	-	1944,5	-	4194,6	-
<b>P1</b>	724,4	27,9	1634,4	15,9	3971,3	5,3
<b>P2</b>	671,0	33,2	1545,2	20,5	3812,4	9,1
<b>P3</b>	693,7	30,9	1522,1	21,7	3743,3	10,8
<b>P4</b>	616,3	38,7	1421,0	26,9	3530,0	15,8
<b>P5</b>	588,0	41,5	1337,9	31,2	3723,3	11,2
<b>P6</b>	615,6	38,7	1358,1	30,1	3402,9	18,9
<b>P7</b>	650,9	35,2	1340,8	31,0	3741,8	10,8
<b>P8</b>	613,5	38,9	1353,5	30,4	3706,3	11,6

Fonte: do autor.

Para a Fase 1, a variação de matéria orgânica no decorrer do perfil atingiu valores acima de 30% a partir de P2.

Analisando-se o comportamento de RSA em relação à remoção de sulfato (Figura 76),

observa-se que ocorreram pontos em que a concentração de sulfato foi maior que a afluyente. Os resultados sugerem o possível acúmulo de sulfato no sistema. O sulfato poderia estar adsorvido ao longo de determinados pontos e ser eliminado, gradativamente, ao longo da operação.



**Figura 76 - Perfil para sulfato, RSA.**

Fonte: do autor.

As barras em vermelho foram adicionadas ao gráfico para facilitar a visualização dos valores teóricos de sulfato por fase. Observa-se na Fase 1, que os pontos P1 e P3 apresentaram-se acima do valor afluyente. Na Fase 2, o mesmo fato ocorre nos pontos P1, P2 e P4. O ponto P3 (Tabela 30) sendo considerado como eficiência nula. Para a Fase 3, ocorreu maior concentração do que no afluyente em P3, P4, P5, P7 e P8.

Analisando-se o gráfico, observa-se que existem casos em que há pouca diferença numérica entre o valor afluyente e efluyente, e que dessa forma, a variação poderia ser fruto de algum erro durante a execução da análise, mesmo que aleatório. No entanto, observa-se que P2 da Fase 2 e P4 da Fase 3 apresentaram valores próximos ao dobro do afluyente. Esse fato pode sugerir que ocorreu acúmulo de sulfato no sistema e justificar os resultados encontrados na Fase 3 da operação.

Tabela 30 - Resultados para sulfato, RSA

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)
P0	451,7	-	1068,8	-	1850,6	-
P1	635,0	-	1264,1	-	2013,4	-
P2	451,5	0,0	2033,9	-	2162,9	-
P3	559,9	-	998,1	6,6	2871,3	-
P4	366,6	18,8	1547,1	-	3870,1	-
P5	255,4	43,5	1128,3	-	2334,5	-
P6	375,4	16,9	921,7	13,8	2079,4	-
P7	206,6	54,3	930,2	13,0	2409,3	-
P8	322,7	28,5	947,1	11,4	2699,7	-

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

As concentrações de sulfeto ao longo do perfil encontram-se na Figura 77 e Tabela 31. A Fase 1 apresentou maior concentração de sulfeto na fase líquida, resultante do comportamento mais estável para sulfato (Figura 76). Para todas as fases observa-se a maior concentração de sulfeto a partir do ponto P5.

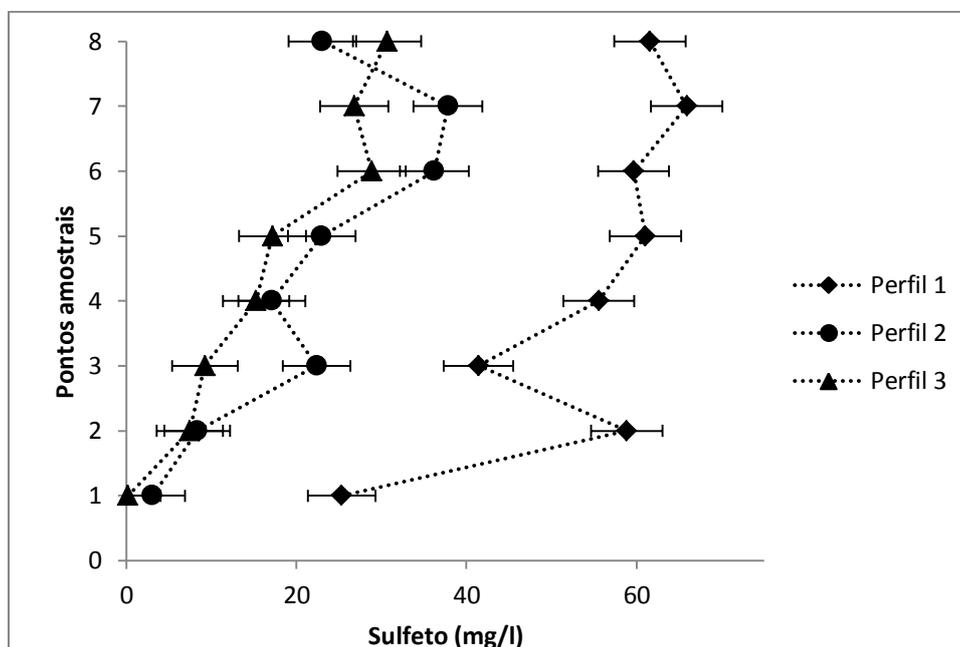


Figura 77 - Perfil sulfeto, RSA.

Fonte: do autor.

Tabela 31 - Perfil sulfeto, RSA

Pontos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	Sulfeto (mg/l)	Sulfeto (mg/l)	Sulfeto (mg/l)
<b>P0</b>	-	-	-
<b>P1</b>	25,3	3,0	0,2
<b>P2</b>	58,8	8,3	7,4
<b>P3</b>	41,4	22,4	9,2
<b>P4</b>	55,5	17,1	15,2
<b>P5</b>	61,0	23,0	17,2
<b>P6</b>	59,6	36,2	28,8
<b>P7</b>	65,9	37,8	26,8
<b>P8</b>	61,6	23,0	30,7

Fonte: do autor.

Os resultados para remoção do íon ferroso encontram-se na Figura 78 e Tabela 32. Os comportamentos gráficos mostram instabilidade do sistema para remoção do íon metálico. Para a Fase 1, ocorreram as maiores eficiências de remoção de ferro. A Fase 2 mostra que não ocorreram remoções significativas do íon metálico. Na Fase 3 observa-se a queda de eficiência de remoção entre os pontos P2 e P4, sugerindo acúmulo de metal no sistema em P4.

Amostras de lodo coletadas para todos os reatores indicam que pode ter ocorrido adsorção do metal na biomassa.

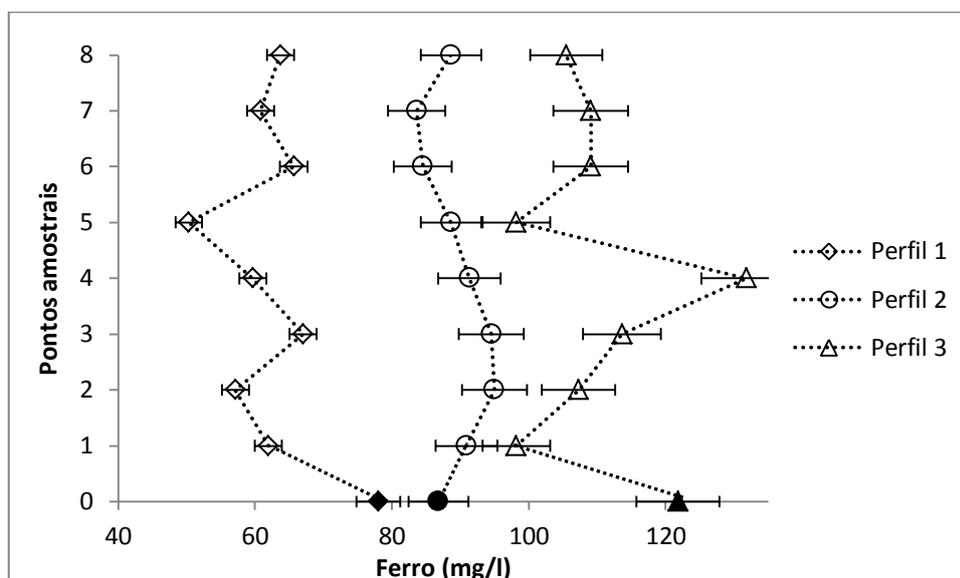


Figura 78 - Perfil ferro, RSA.

Fonte: do autor.

Tabela 32 - Remoção de ferro, RSA

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)
P0	78,0	-	86,8	-	121,8	-
P1	62,0	20,5	90,9	-	98,2	19,4
P2	57,1	26,8	95,0	-	107,3	11,9
P3	67,0	14,1	94,5	-	113,6	6,7
P4	59,6	23,5	91,3	-	131,8	-
P5	50,3	35,5	88,6	-	98,2	19,4
P6	65,7	15,8	84,5	2,6	109,1	10,4
P7	60,8	22,0	83,6	3,7	109,1	10,4
P8	63,7	18,3	88,6	-	105,4	13,4

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

A Figura 79 e Tabela 33 apresenta resultados para análise de pH. Observa-se ao longo dos perfis maiores elevações de pH a partir de P4. Observa-se a gradativa queda de pH entre as Fases 1 e 3, acompanhadas pela baixa atividade sulfetogênica no decorrer das fases.

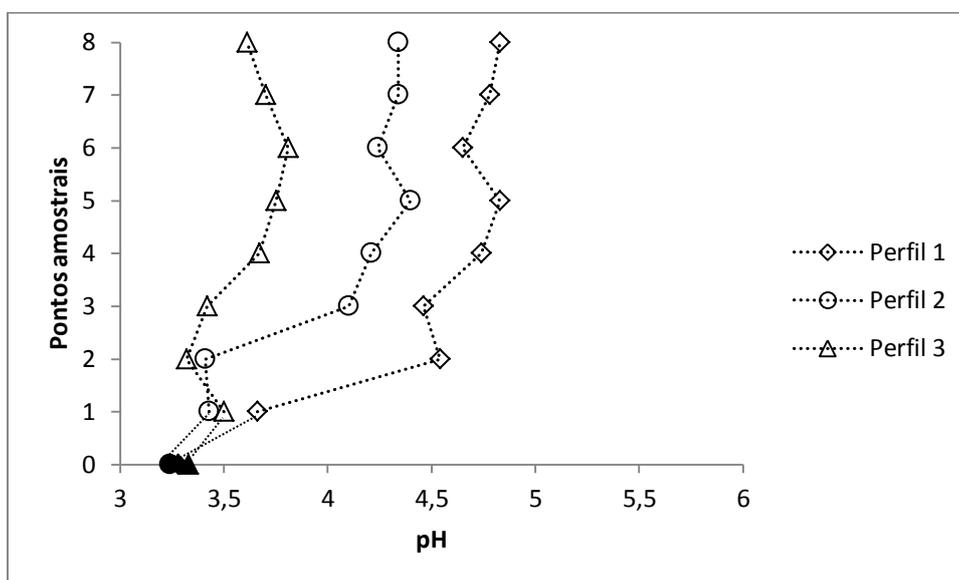


Figura 79 - Perfil para pH , RSA.

Fonte: do autor.

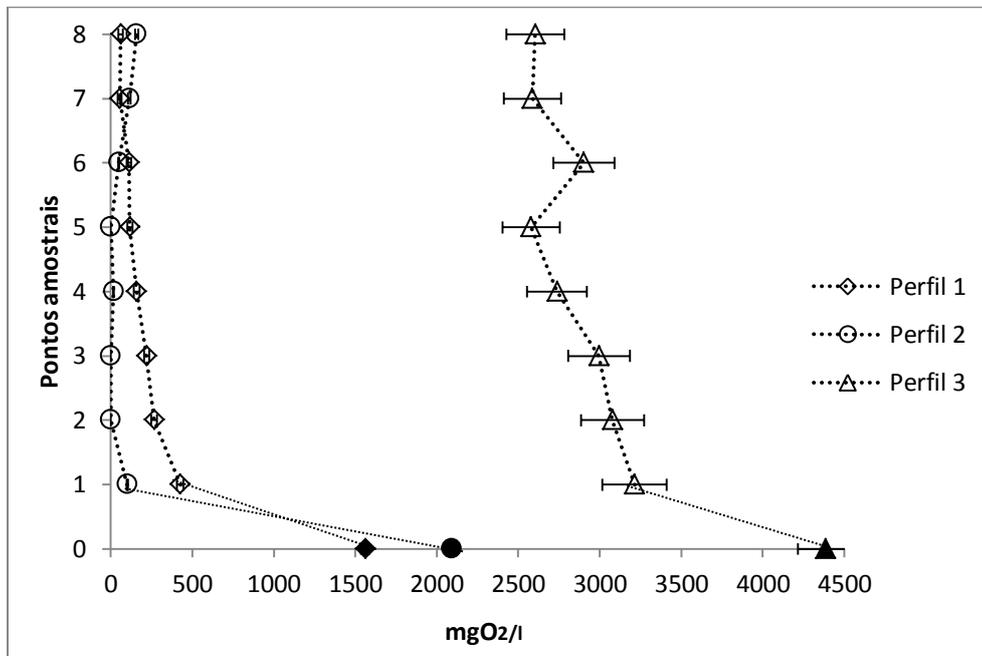
**Tabela 33 - Perfil pH, RSA.**

Pontos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	pH	pH	pH
<b>P0</b>	3,3	3,2	3,3
<b>P1</b>	3,7	3,4	3,5
<b>P2</b>	4,5	3,4	3,3
<b>P3</b>	4,5	4,1	3,4
<b>P4</b>	4,7	4,2	3,7
<b>P5</b>	4,8	4,4	3,7
<b>P6</b>	4,6	4,2	3,8
<b>P7</b>	4,8	4,3	3,7
<b>P8</b>	4,8	4,3	3,6

Fonte: do autor.

5.2.4.3 Perfis reator alimentado com soro (RSO)

A Figura 80 e Tabela 34 apresentam os resultados para DQO. Observa-se elevada remoção de matéria orgânica a partir do primeiro ponto P1, apresentando valores iguais a 72% para o Perfil 1 e 95% para Perfil 2, chegando a remoções próximas de 100% em P8. Para o Perfil 3, devido a queda na remoção geral do sistema, ocorrem remoções superiores a 30% a partir de P4.



**Figura 80 - Resultados para DQO, RSO.**

Fonte: do autor.

Tabela 34 - Perfil DQO, RSO

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)	DQO (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	1560,7	-	2092,5	-	4384,8	-
<b>P1</b>	426,0	72,7	100,8	95,2	3213,3	23,4
<b>P2</b>	266,3	82,9	0,0	100,0	3078,0	26,6
<b>P3</b>	220,0	85,9	0,0	100,0	2995,3	28,6
<b>P4</b>	158,2	89,9	17,1	99,2	2737,2	34,7
<b>P5</b>	117,0	92,5	0,0	100,0	2578,2	38,5
<b>P6</b>	111,9	92,8	49,3	97,6	2902,0	30,8
<b>P7</b>	55,2	96,5	113,7	94,6	2586,7	38,3
<b>P8</b>	60,4	96,1	158,7	92,4	2604,4	37,9

Fonte: do autor.

Os resultados para os perfis de sulfato encontram-se na Figura 81 e Tabela 35. Para Fase 1 ocorreram remoções significativas a partir de P2 (65,1 %). Na Fase 2, os resultados apresentaram elevação em valores superiores a 30% entre os pontos P2 e P4, atingindo remoções significativas em P5 (70,0%). O ponto P6 apresentou elevada queda de remoção de sulfato. Durante as coletas de amostras para realização das análises, o referido ponto apresentou elevada concentração de biomassa, que pode ter interferido nos resultados, mesmo após a centrifugação. Na Fase 3 observa-se a grande modificação no comportamento do reator, ocorre instabilidade no sistema e queda na eficiência para valores próximos a 20%.

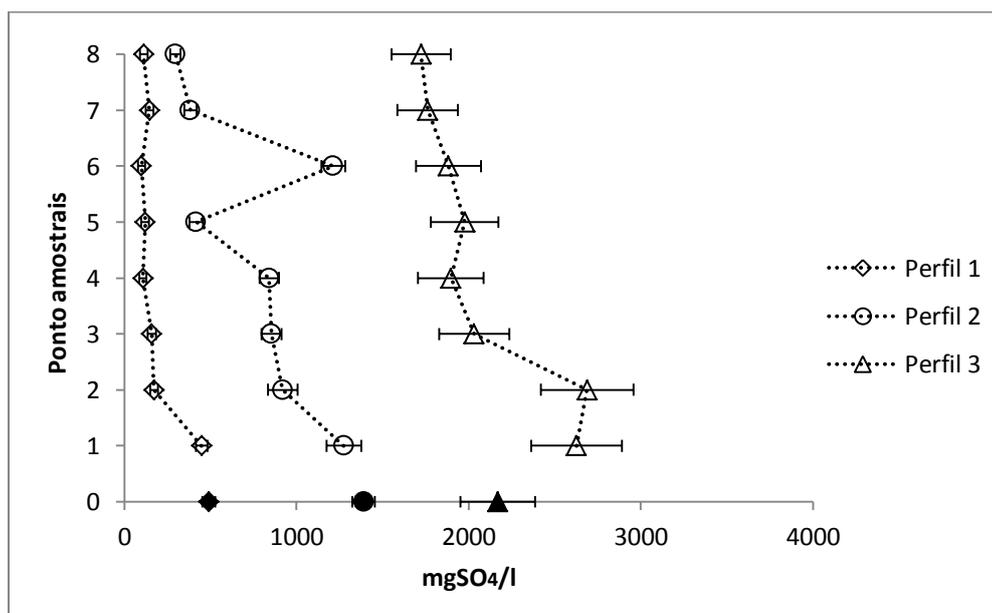


Figura 81 - Perfil sulfato, RSO.

Fonte: do autor.

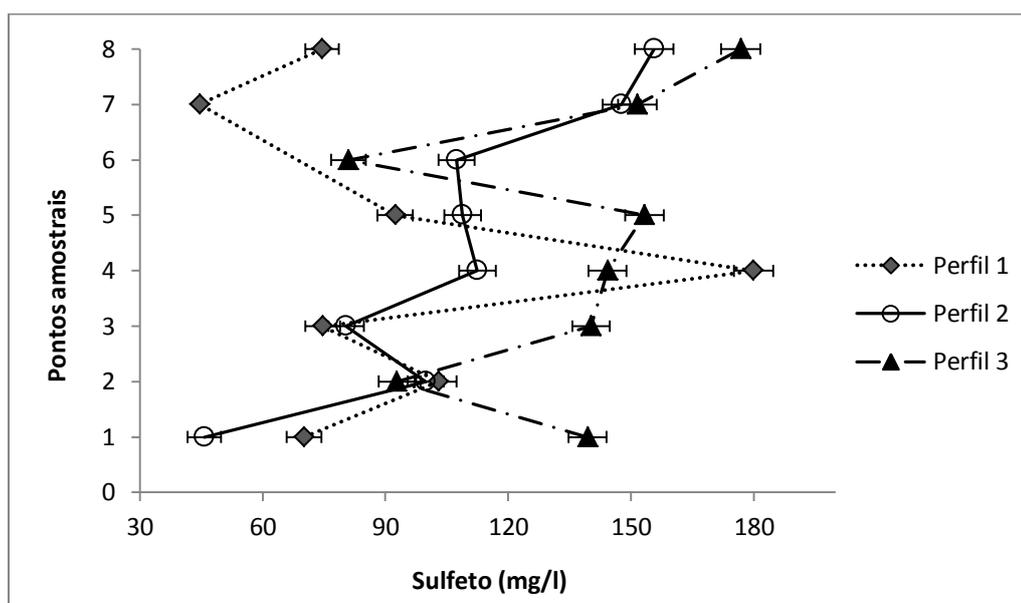
**Tabela 35 - Perfil sulfato, RSO.**

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)	Sulfato (mg/l)	Eficiência (%)
<b>P0</b>	491,0	-	1389,3	-	2167,3	-
<b>P1</b>	448,6	8,6	1274,5	8,3	2626,4	-
<b>P2</b>	171,5	65,1	918,7	33,9	2688,4	-
<b>P3</b>	158,8	67,7	854,1	38,5	2031,5	6,3
<b>P4</b>	107,1	78,2	840,9	39,5	1896,4	12,5
<b>P5</b>	119,8	75,6	416,3	70,0	1976,7	8,8
<b>P6</b>	98,3	80,0	1212,6	12,7	1881,8	13,2
<b>P7</b>	144,2	70,6	382,4	72,5	1762,6	18,7
<b>P8</b>	112,0	77,2	295,6	78,7	1723,0	20,5

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

A Figura 82 e Tabela 36 apresentam resultados para sulfeto total dissolvido. O primeiro indica que não houve a concentração proporcional de sulfeto em relação à redução de sulfato obtida para os pontos amostrais. Para Fase 1 observa-se que P3 apresentou elevada concentração de sulfeto (179,92 mg/l) e 67% de remoção de sulfato, enquanto o ponto P7 a concentração de sulfeto foi 44,6 mg/l e 70,6% de remoção de sulfato. Para as Fase 2 e 3 foram observadas concentrações mais crescentes de sulfeto ao longo do reator, com quedas em alguns pontos amostrais.

**Figura 82 - Perfil sulfeto, RSO.**

Fonte: do autor.

Tabela 36 - Perfil sulfeto

Pontos	Fase 1	Fase 2	Fase 3
	STD (mg/l)	STD (mg/l)	STD (mg/l)
P0	-	-	-
P1	70,2	45,7	139,4
P2	103,3	99,9	92,7
P3	74,6	80,4	140,2
P4	179,9	112,4	144,3
P5	92,4	108,8	153,3
P6	-	107,4	81,0
P7	44,6	147,6	151,5
P8	74,5	155,7	176,8

Fonte: do autor.

A Figura 83 e Tabela 37 apresentam resultados para análise de ferro. Observa-se a rápida remoção do íon ferroso a partir do ponto P1 (62,0%) chegando a valores próximos a 100% de eficiência a partir de P3, para Fase 1. Para Fase 2, o ponto P1 encontra-se com valor superior ao afluente, porém este valor pode ser devido a erros durante a análise, pois o reator não apresentou comportamento semelhante nos demais perfis ou análises. O reator apresenta remoções próximas a 90% em P3, estabilizando as remoções para 100% até o ponto P8. Na Fase 3, o reator apresentou remoções superiores a 50% a partir de P1, porém atinge os valores superiores a 90% a partir de P7.

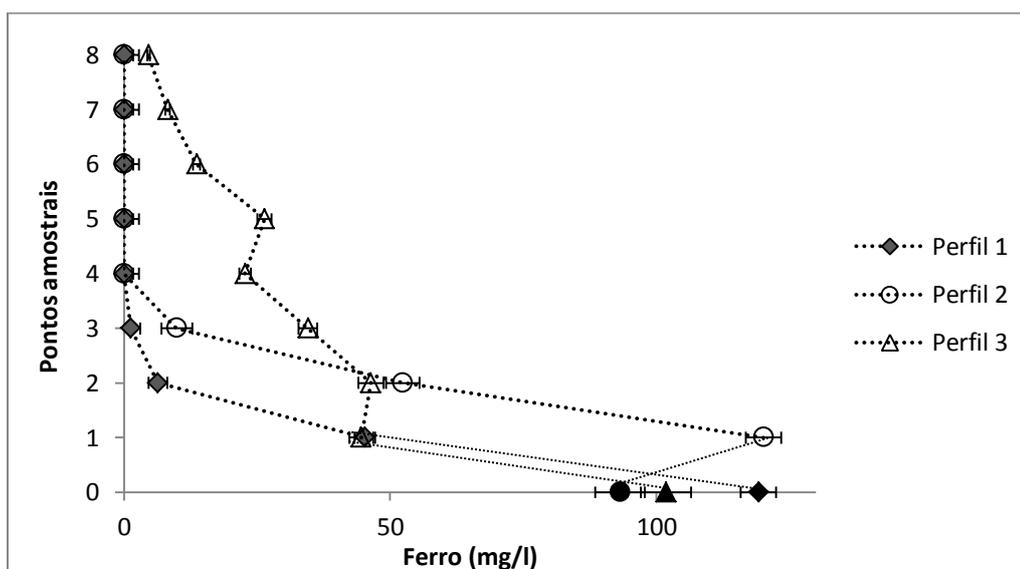


Figura 83 - Perfil ferro, RSO.

Fonte: do autor.

Tabela 37 - Perfil ferro, RSO

Pontos	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)	Ferro (mg/l)	Eficiência (%)
P0	119,2	-	93,2	-	101,8	-
P1	45,2	62,0	120,1	-	44,6	56,3
P2	6,3	94,7	52,4	43,8	46,4	54,4
P3	1,3	98,9	9,9	89,3	34,6	66,4
P4	0,0	100,0	0,0	100,0	22,8	77,6
P5	0,0	100,0	0,0	100,0	26,4	74,1
P6	0,0	100,0	0,0	100,0	13,7	86,6
P7	0,0	100,0	0,0	100,0	8,2	91,9
P8	0,0	100,0	0,0 </td <td>100,0</td> <td>4,6</td> <td>95,5</td>	100,0	4,6	95,5

Nota: O traço (-) indica que não houve eficiência.

Fonte: do autor.

A Tabela 38 e Figura 84 apresentam resultados para análise de pH. A Fase 1 apresentou elevação de pH para valores acima de 5 a partir de P2, atingindo valores próximo a 7 em P7. Para a Fase 2, as elevações de pH acima de 5 ocorreram em P3, atingindo valores superiores a 7 em P7. Para Fase 3, a elevação para pH também ocorreu em P3, porém o sistema apresentou máxima elevação de pH pra 5,3.

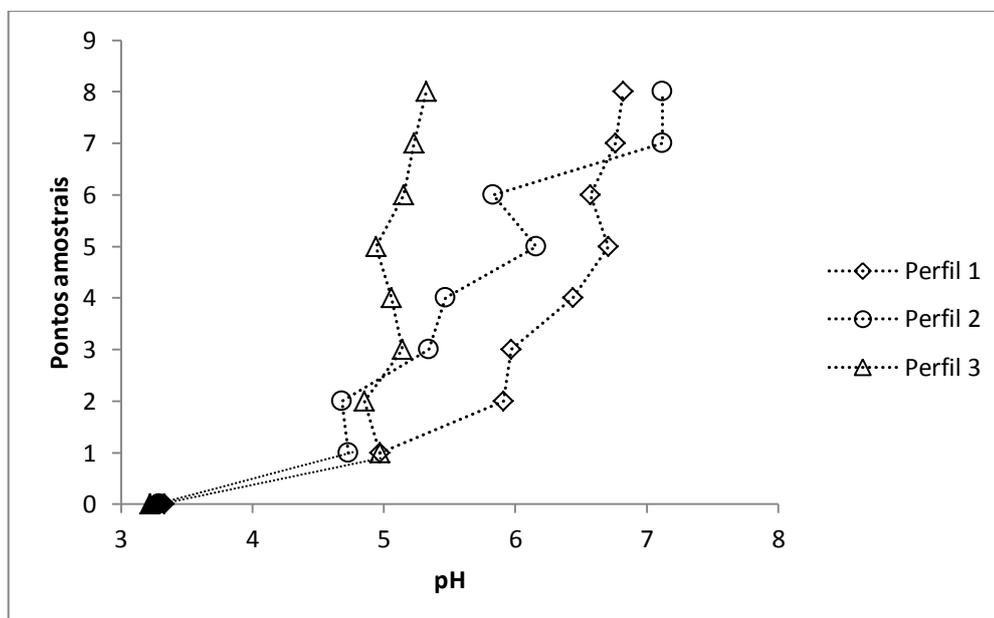


Figura 84 - Perfil pH, RSO.

Fonte: do autor.

**Tabela 38 - Perfil pH, RSO**

<b>Pontos</b>	<b>Fase 1</b>	<b>Fase 2</b>	<b>Fase 3</b>
	<b>pH</b>	<b>pH</b>	<b>pH</b>
<b>P0</b>	3,3	3,3	3,2
<b>P1</b>	5,0	4,7	5,0
<b>P2</b>	5,9	4,7	4,8
<b>P3</b>	6,0	5,3	5,1
<b>P4</b>	6,4	5,5	5,1
<b>P5</b>	6,7	6,2	4,9
<b>P6</b>	6,6	5,8	5,1
<b>P7</b>	6,8	7,1	5,2
<b>P8</b>	6,8	7,1	5,3

Fonte: do autor.

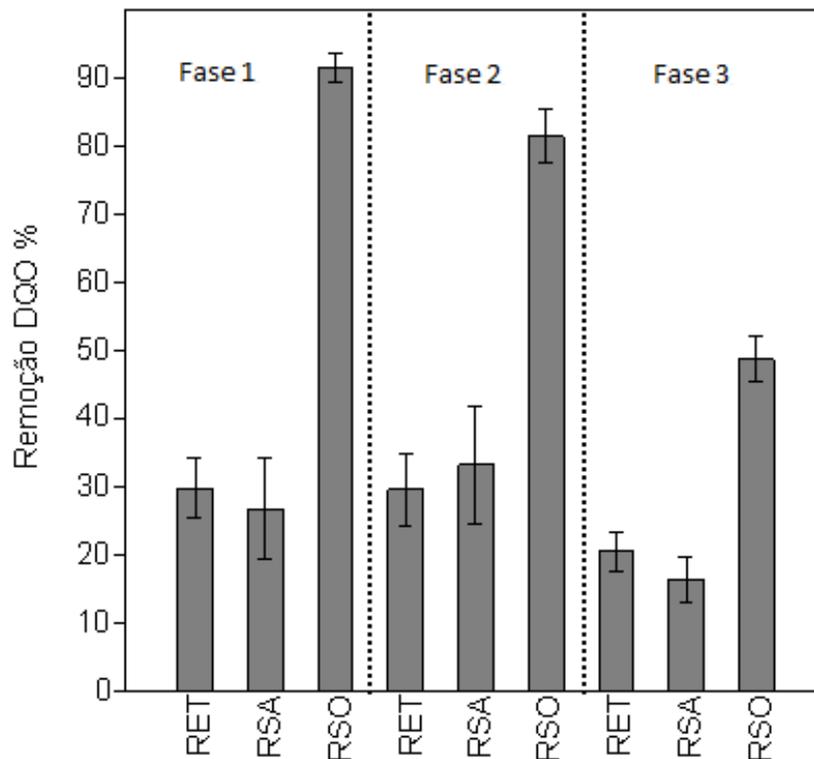
### 5.3 COMPARAÇÃO ENTRE REATORES

Foi realizada a comparação entre o desempenho dos reatores utilizando o teste t- não pareado (95% de significância), por se tratar de reatores diferentes submetidos à mesma condição de tratamento.

#### 5.3.1 Remoção de DQO

Para as Fases 1 e 2, aplicando o teste t- não pareado para RET e RSA, encontraram-se p-valores iguais a 0,3636 e 0,3041, respectivamente, indicando que ocorreram comportamento iguais entre os dois reatores para remoção de DQO. Para a Fase 3, persistiu a semelhança entre eficiência de remoção de DQO (Figura 85) entre RET e RSA.

As análises estatísticas entre os reatores, conjuntamente com a análise gráfica, indicam que RSO apresentou melhor desempenho para remoção de DQO em todas as fases.



**Figura 85 - Remoção média de DQO.**

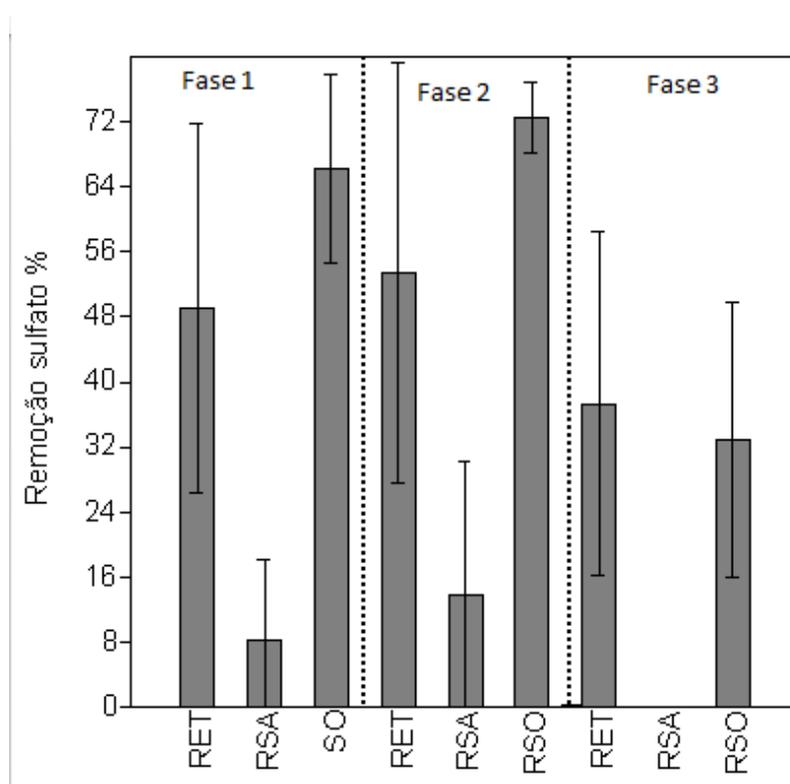
Fonte: do autor

### 5.3.2 Sulfato

Para Fase 1, o resultado do teste t- não pareado para RET e RSO apresentou p-valor igual a 0,1093, mostrando que ambos reatores apresentaram eficiências médias iguais para remoção de sulfato.

Os dados para RET na Fase 2, não apresentaram distribuição normal aparente, portanto não foi realizada a comparação pelo teste t-não pareado. Avaliou-se o resultado pela melhor estabilidade de remoção, resultando em menor incerteza e maior média (Figura 86). Nesse caso, considerou-se RSO com desempenho superior a RET.

Para Fase 3, o teste t-não pareado entre RET e RSO apresentou p-valor igual 0,6941, indicando que os reatores apresentaram valor médio estatisticamente igual para remoção de sulfato.

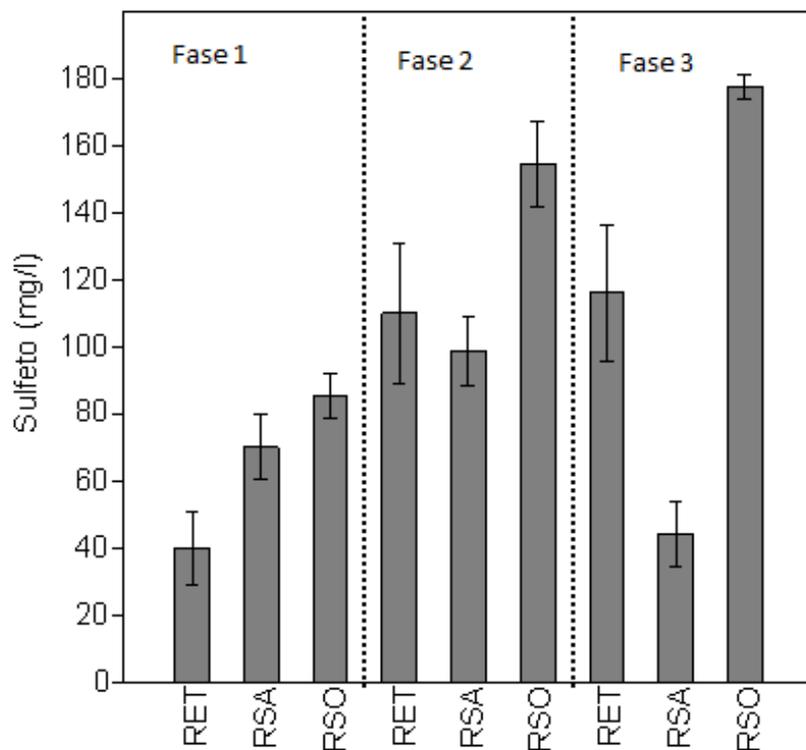


**Figura 86 - Remoção média de sulfato.**

Fonte: do autor.

### 5.3.3 Sulfeto total dissolvido

Analisando-se o teste t-não pareado, entre todos os reatores, encontraram-se p-valores inferiores a 0,05. Desse modo, indicaram-se as diferenças estatísticas significativas para a concentração média de sulfeto entre os reatores, no decorrer das fases. O reator RSO apresentou maior concentração de sulfeto em todas as fases operacionais. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 87.

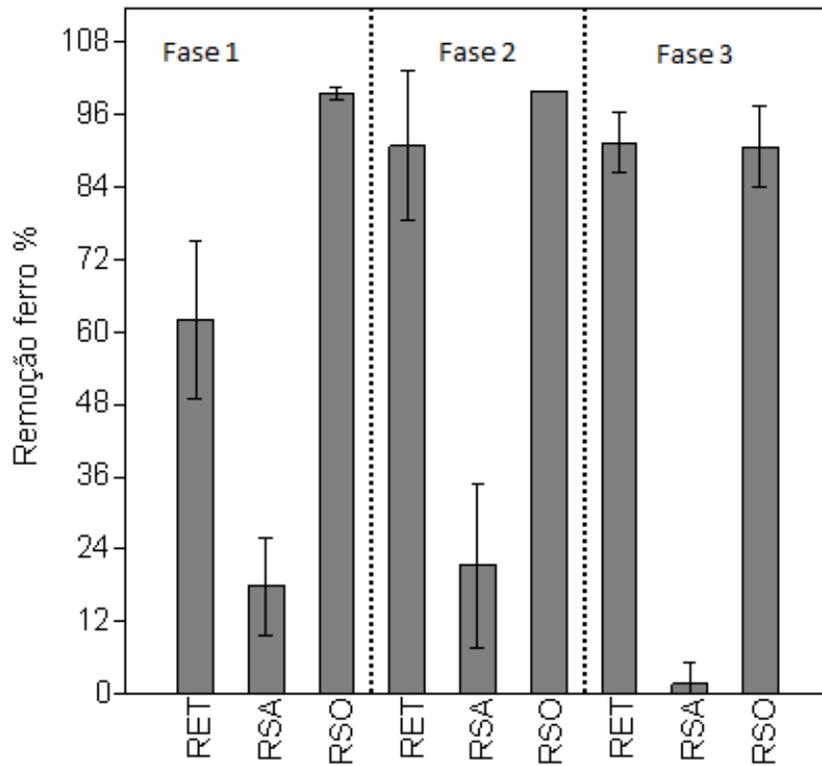


**Figura 87 - Concentração média de sulfeto na fase líquida.**

Fonte: do autor.

### 5.3.4 Ferro

Para a Fase 1, RSO apresentou eficiência de remoção de ferro superior aos demais reatores. O reator RSA apresentou baixo valor médio de remoção do íon ferroso. Nas duas últimas Fases, após a adaptabilidade de RET este apresentou expressiva melhora na remoção do íon ferroso, alcançando valores médios de remoção próximos ao de RSO para Fase 2 e igualando-se estatisticamente para Fase (Figura 88).

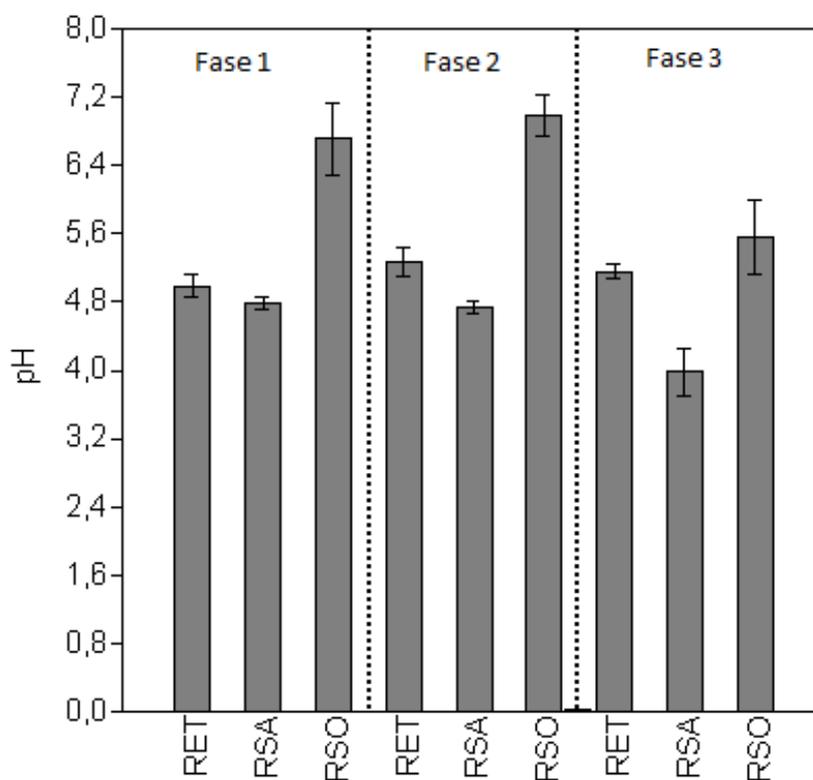


**Figura 88 - Remoção média de ferro ferroso.**

Fonte: do autor.

### 5.3.5 Potencial hidrogeniônico (pH)

A Figura 89 apresenta o gráfico com os valores médios de pH entre as fases de operação. A aplicação do teste t-não pareado entre RET e RSA, para Fase 1, 2 e 3 resultaram em p-valores iguais a 0,000996,  $3,65 \cdot 10^{-6}$  e  $5,28 \cdot 10^{-5}$  respectivamente. Os valores indicam que RET apresentou melhor desempenho que RSA, para elevação de pH. O reator RSO apresentou desempenho superior aos demais reatores.



**Figura 89 - pH médio para reatores.**

Fonte: do autor.

### 5.3.6 Avaliação de desempenho dos reatores

Após a realização dos testes estatísticos e análise gráfica, os reatores foram comparados entre si para as três fases de operação. Foram verificados se os reatores atendem aos limites de lançamento de efluente para os parâmetros: DQO, sulfato, sulfeto, pH e ferro.

Para comparação do desempenho dos reatores serão utilizadas pontuações de 0 a 3. Caso o padrão não fosse atendido foi atribuída a nota 0. Quando apenas um reator atendeu a legislação recebeu a pontuação igual a 1. Quando mais de um reator atendeu ao padrão de lançamento as notas foram dadas em função da eficiência sendo: 3= melhor, 2= intermediária e 1 = pior, segundo análises estatísticas. O reator com melhor desempenho foi aquele que obtive a maior pontuação total, considerando-se pesos iguais entre os parâmetros.

**Tabela 39 - Comparação da operação de reatores, Fase 1.**

Parâmetro	RET	RSA	RSO	Referência	Legislação
DQO (mg/l)	0	0	1	180 mg/l	COPAM nº1/08
Sulfato (mg/l)	1	0	1	250 mg/l	CONAMA 430/11
Sulfeto (mg/l)	0	0	0	1 mg/l	CONAMA 357/05
Ferro (mg/l)	0	0	1	15 mg/l	CONAMA 430/11
pH	2	0	3	5-9	CONAMA 430/11
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>6</b>		

Fonte: do autor.

**Tabela 40 - Comparação da operação de reatores, Fase 2.**

Parâmetro	RET	RSA	RSO	Referência	Legislação
DQO (mg/l)	0	0	1	180 mg/l	COPAM nº1/08
Sulfato (mg/l)	1	0	1	250 mg/l	CONAMA 430/11
Sulfeto (mg/l)	0	0	0	1 mg/l	CONAMA 357/05
Ferro (mg/l)	2	0	3	15 mg/l	CONAMA 430/11
pH	2	0	3	5-9	CONAMA 430/11
<b>Total</b>	<b>5</b>	<b>0</b>	<b>8</b>		

Fonte: do autor.

**Tabela 41 - Comparação da operação de reatores, Fase 3.**

Parâmetro	RET	RSA	RSO	Referência	Legislação
DQO (mg/l)	0	0	0	180 mg/l	COPAM nº1/08
Sulfato (mg/l)	0	0	0	250 mg/l	CONAMA 430/11
Sulfeto (mg/l)	0	0	0	1 mg/l	CONAMA 357/05
Ferro (mg/l)	1	0	1	15 mg/l	CONAMA 430/11
pH	2	0	3	5-9	CONAMA 430/11
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>4</b>		

Fonte: do autor.

O reator RSO apresentou desempenho superior aos demais, principalmente nas Fases 1 e 2. Para as duas primeiras fases o reator necessitaria de pós-tratamento para remoção de sulfeto até limites menores ou iguais a 1 mg/l. O sulfeto residual poderia ser utilizado para produção de enxofre elementar. Porém, para Fase 3 o reator atendeu apenas aos parâmetros de ferro e pH.

Para o reator RET, na Fase 1, seria necessário pós-tratamento para sulfeto, DQO e ferro. Já na Fase 2, as remoções de ferro apresentaram-se satisfatórias. Assim como RSO, para a Fase 3 apenas foram atendidos os padrões de lançamento para pH e ferro.

O reator RSA não atendeu aos limites de lançamentos de efluente definidos pelos requisitos legais.

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ Características das drenagens ácidas de mina nas duas primeiras fases, em relação a pH (6 e 5) e relação  $DQO/SO_4^{2-} = 1$ , parecem ter favorecido o estabelecimento da metanogênese. Em todos os reatores houve remoções de DQO próximas a 90% e sulfato menores que 40%.
- ✓ Com o estabelecimento da relação  $DQO/SO_4^{2-} = 2$ , sobretudo em pH 3,5 (Fase 4), ocorreram mudanças nos reatores RET e RSA. Houve aumento na eficiência de remoção de sulfato para RET e RSA, atingindo os valores médios de  $(76,1 \pm 6,8)\%$  e  $(77,6 \pm 5,3)\%$ , respectivamente. No entanto, houve diminuição na remoção média de DQO para os reatores, com os valores de  $(78,2 \pm 17,3)\%$  e  $(35,7 \pm 3,8)\%$ , respectivamente. A elevação na remoção de sulfato, com queda na remoção de DQO com acúmulo de ácidos e elevação na concentração de sulfato total dissolvido, sugeriram que a redução do sulfato pode ter ocorrido preferencialmente por via incompleta.
- ✓ A elevada remoção de DQO  $(88,3 \pm 7,3)\%$  e sulfato  $(71,0 \pm 14,5)\%$ , por RSO na Fase 4, foi associada ao fato de ser uma matéria orgânica complexa e que a DQO pode ter sido consumida por outros microrganismos, além do fato de possuir concentrações adequadas de C:N:P para o tratamento anaeróbio.
- ✓ Após a adição de  $50 \text{ mgFe}^{2+}/\text{l}$  na Fase 5, os reatores RET e RSA foram severamente impactados. Apesar da concentração do íon metálico estar abaixo do valor indicado com tóxico ( $400 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{l}$ ), houve queda no desempenho das variáveis analisadas. Realizando-se o teste t-pareado ( $\alpha = 0,05$ ) para amostras afluente e efluente dos reatores, os p-valores encontrados foram, para RET e RSA, respectivamente, 0,180 e 0,058, indicando que havia diferenças significativas, ou seja, o tratamento não foi eficiente.
- ✓ Após um período de adaptação (56 dias), a concentração do íon ferroso foi aumentada para  $75 \text{ mgFe}^{2+}/\text{l}$ . O reator RET apresentou adaptação às novas condições, elevando a remoção média de sulfato para  $(41,5 \pm 10,1)\%$ . No entanto, parece ter inibido a remoção de sulfato em RSA, prejudicando em todas as fases seguintes.
- ✓ O reator alimentado com soro de leite apresentou mais problemas operacionais como entupimento e flotação do lodo, porém teve resultados superiores aos

demais, para partida do sistema. A inserção do íon ferroso foi positiva e parece ter estreita relação com o substrato. O reator apresentou remoção média de DQO de  $(73,9 \pm 11,9)\%$  e sulfato de  $(78,6 \pm 3,6)\%$ .

- ✓ A partida dos reatores visou possibilitar a adaptação gradativa do inóculo às condições de operação do sistema. Durante as fases de operação o RET apresentou melhora de desempenho. O reator apresentou adaptação às condições de operação. A remoção de ferro atingiu valores próximos a 100%
- ✓ RSA não apresentou remoções significativas de sulfato após adição de ferro. O sistema apresentou queda no pH, chegando a valores inferiores a 4. Além da adição do íon ferroso, outros fatores podem ter prejudicado na utilização da sacarose como fonte de carbono e elétrons, sob as condições impostas nesta pesquisa. Baixos valores de TDH (menores que 10) e outras configurações de reatores, utilizando tratamento em dois estágios, poderiam ter favorecido o tratamento.
- ✓ Valores de sulfato efluente maiores que afluente e cálculo estimativos de concentração de sulfeto dissolvido total, podem indicar que houve adsorção de sulfato no lodo, sobretudo em RSA. O comportamento também foi observado nos perfis espaciais.
- ✓ Nas duas primeiras fases de operação RSO apresentou elevadas remoções para DQO e sulfato. No entanto, na Fase 3, com  $4000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ , pode ter ocorrido a competição entre BRS e bactérias fermentativas e ter inibido a sulfetogênese em RSO. A baixa conversão de DQO e redução de sulfato, resultado em acúmulo de ácidos e perda alcalinidade pelo sistema, reduziram os valores de pH .
- ✓ A comparação estatística entre os reatores mostrou que RSO apresentou desempenho superior aos demais reatores. Nas Fases 1 e 2 de operação, o reator RSO apenas necessitaria de pós-tratamento para concentração de sulfeto dissolvido. O reator RSA não atendeu a nenhum dos limites legais de lançamento de efluente.

## REFERÊNCIAS

- ACERBI, K.W. **Efeito do ph, relação DQO/sulfato e fonte de carbono na biorremediação de drenagem ácida de minas sob condições ácidas em reator UASB**. 2015. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12-13, p. 1139–1145, jan. 2006.
- ALVES, M.E.; LAVORENTI, A. Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo State, Brazil. **Geordema**, v. 118, p.89-99, abril.2003.
- AQUINO et al. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Eng. sanit. ambient**, v. 2, n. 4, p. 295-304, out/nov 2006.
- BÍBLIA. A. T. Salmos. In: BÍBLIA. Português. **Bíblia Sagrada**: contendo o Antigo e o Novo Testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida. 2. ed. São Paulo: Geográfica, 2010.
- BELI, E. **Estudo da diversidade microbiana em reator ASBR no tratamento de drenagem ácida de mina sintética sob diferentes condições operacionais**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.
- BORMA, L.S.; SOARES, P.S.M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos em mineração. In: TRINDADE, R.B.E.; BARBOSA FILHO, O. **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. cap. 10, p. 253-276.
- BOREK et al. Ability of cheese whey to support bacterial sulfate reduction in mine water treatment systems. In: Conference on Mining and the Environment, Sudbury, 95, 1995 Ontario.
- BARBOSA, L. P. et al. Effects of different COD/Sulfate ratios on the growth of metal tolerant Sulfate Reducing Bacteria (SRB), Biohydrometallurgy: A meeting point between microbial ecology, metal recovery process and environmental remediation. **Proceedings of Biohydrometallurgy**. Bariloche, p. 569-572, 2009.
- BERTOLINO, S.M. **Estudo da redução do sulfato em reatores contínuos utilizando glicerol**. 2012. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.
- CHEN, C.C. et al. Fermentative hydrogen production at high sulfate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1573-1578.2008.
- CHERNICHARO, C. A. DE L., **Reatores anaeróbios. (Princípios do tratamento Biológico de águas residuárias)**. DESA/UFMG. Belo Horizonte – MG, 2007.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e

altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em: [http://www.legislacao.mutua.com.br/pdf/diversos\\_normativos/conama/2011\\_CONAMA\\_RES\\_430.pdf](http://www.legislacao.mutua.com.br/pdf/diversos_normativos/conama/2011_CONAMA_RES_430.pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE-COMPAM. **Deliberação normativa conjunta COMPAM/CERH-MG, nº1 de 05 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>> .Acesso 10 dez. 2016.

CUERVO-LOPEZ, F.M. et al. Effect of nitrogen loading rate and carbon source on denitrification and sludge settleability in upflow anaerobic sludge blanket reactors, **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p.123-130, 1999.

CUNHA, M. P. **Tratamento biológico de drenagem ácida de minas (DAM) em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB)**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, 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.

EATON, A. D., et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2012.

ELLISON, S.L.R.; BARWICK, V.J.; FARRANT, T.J.D. **Practical Statistics for Analytical Scientist – A Bench Guide**. 2. ed. Cambridge : RSC Publishing , 2009.

FORESTI, E. et al. Fundamentos do tratamento anaeróbio, In: CAMPOS, J.R. (Coord.) **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES/ PROSAB, 1999.

GALAVOTI, R. C. **Efeitos das relações  $DQO/SO_4^{2-}$  e das variações progressivas da concentração de sulfatos no desempenho de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHL)**. 2003. 287 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GALLEGOS-GARCIA, M. et al. Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acidic wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor. **Biotechnology and bioengineering**, v. 102, n. 1, p. 91–99, jan. 2009.

GARCIA, C. et al. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate reducing bacteria. **Minerals Engineering**, v. 14, n.9, p. 997–1008, 2001.

GHOSH, S. et al. Effects of remediation on the bacterial community of an acid mine drainage impacted stream. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 58, p. 1316- 1326, 2012.

GREBEN, H. A. et al. Comparison between sucrose, ethanol and methanol as carbon and energy sources for biological sulphate reduction. **Water Science and Technology**, v.41, n. 12, p.247–253, 2000.

HALL, E. R.; LIVER, S. F. Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass - II. Partitioning on biosolids. **Water Research**. v.30, n.3, p. 672-678,1996.

HAO, T.W. et al. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment. **Was Res**, n. 65, p. 1-21. 2014.

HANSEN, T.A. Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 6, p. 165-185, 1994.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. **Environmental Microbiology**, v. 51, n. 3, p. 580-587, 1986.

JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ et al. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluente anaerobic treatment: Effect of pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 759-765, 2009.

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

KIM, G.M. et al. Treatment of synthetic acid mine drainage using rice wine waste as a carbon source. **Environmental Earth Sciences**, 19 out. 2013.

LATICÍNIOS PORTO ALEGRE. **Produtos: soro de leite em pó**. 2016. Disponível em: <<http://www.laticiniosportoalegre.com.br/produto/soro-de-leite-em-po/>>. Acesso: 18 dez. 2016.

LEE, Y.J. et al. Effect of iron concentration on hydrogen fermentation. **Bioresource Technology**, v.80, 227-231. 2001.

LENS, P. N. L. et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters Critical Reviews. In: **Environmental Science and Technology**. v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.

LENS, P.N.L. et al. Effect of the liquid upflow velocity on thermophilic sulphate reduction in acidifying granular sludge reactor. **Environmental Technology**, v.22, p.183-193. 2001.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 5, p. 452–63, 2007.

LIU, Y., FANG, H. H. P. Precipitates in anaerobic granules treating sulphate-bearing wastewater. **Water Research**. v. 32 , n.9, p 2627-2632.1998.

LOPES, S.I.C. et al. Low pH (6, 5 and 4) sulfate reduction during the acidification of sucrose under thermophilic (55° C) conditions. **Process Biochem.** 42, p. 580-591, 2007 b.

LOPES, S.I.C. Effect of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio and sulfide on thermophilic (55°C) sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 6. **Water Research**, 41, p. 2379- 2392, 2007.

LOPES, S.I.C. et al. Sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 5 under thermophilic (55°C) conditions. II: effect of sulfide and COD/Sulphate ratio. In: **Bioresour. Technol.** 101, p. 4278-4284, 2010

MARTINS et al. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 706-713, 2009.

MATSUZAKI, R.T. **Quelatos de ferro afetam o crescimento e a produção de rúcula cultivada em sistema hidropônico.** 2013. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

MELLO et. al. Drenagem ácida: avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. In: ALVAREZ V., V. H. et al (Ed). **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3. p. 430. 2003.

MIZUNO, O. et al. Biological sulfate removal in an acidogenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system. **Wat. Sci. Tech**, v. 38, n. 4-5, p. 513-520, 1998.

MIZUNO, O. et al. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. **Wat. Res.**, v. 32, n. 5, p. 1626-1634, 1998 b.

MORETTIN, P.A., BUSSAB, W.O. **Estatística básica.** São Paulo: Ed Saraiva, 2011.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature reviews. Microbiology**, v. 6, n. 6, p. 441–54, jun. 2008.

NAGPAL, S. et al. Microbial Sulfate Reduction in a Liquid – Solid Fluidized Bed Reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.70, n. 4, p.370-380, nov. 2000.

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

OMIL, F. et al. Effect of upward velocity and sulphide concentration on fatty acid degradation in sulphidogenic granular sludge reactor. **Process Biochemistry**, v.31, n.7, p. 699-710, 1996.

PAGNANELLI et al. Biotreatment of Cr(VI) contaminated waters by sulphate reducing bacteria fed with ethanol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 186-192, 2012.

PIMENTA, D.F.N. **Efeito da fonte externa de carbono na partida de reator UASB no tratamento de drenagem ácida de minas.** 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

PONTES, P.P. **Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador**. 2003. 198 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

PONTES, P.P.; CHERNICHARO, C.A.L. Effect of aerobic sludge return on the characteristics of anaerobic biomass present in UASB reactors treating domestic sewage. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n 2, p 223- 234, 2009.

RIBAS, M.M.F. et al. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Eng Sanit Ambient**, v. 12, n 3, p 240-246, 2007.

RIBEIRO JR, P.J. **Intervalo de confiança**. Notas de aula. 2008. Disponível em: <<http://leg.ufpr.br/~paulojus/CE003/ce003/node5.html>>. Acesso: 15 dez. 2016.

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

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

RODRIGUEZ, R. P. et. al. Assessment as a UASB reactor for the removal os sulfate from acid mine water. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 74, p. 48-53, 2012.

SAMPAIO, G. F.. **Tratamento de água residuária ácida proveniente de mina utilizando soro de leite como doador de elétrons**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas. 2015.

SANT'ANNA JUNIOR, G.L. **Tratamento biológico de efluente: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

SANTANA, F.B.; SOARES, H.M. **Performance do reator UASB no tratamento de águas residuárias da indústria de curtume**. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 4, 2002, Vitória. **Anais ... Vitória: SIBESA**, 2002. 7p.

SARTI, A. et al. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.13, n.1, p.15-22, 2008.

SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n.6, p.1537- 1541.2011.

SATO, C. M. **Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio compartimentado no tratamento de esgoto doméstico**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2013.

SPIMA, J. et al. Thermophilic sulphate reduction in upflow anaerobic sludge bed reactors under acidifying conditions. **Process Biochemistry**, 35, p. 509–522, 1999.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V.; CHOUDHARY, R. P. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 14, p. 1073–1100, nov. 2010.

SILVA, M.E.C. **Avaliação do potencial quelante de ferro de hidrolisados proteicos de soro de leite obtidos com diferentes enzimas**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SILVAS, F. I. C. **Biotecnologia aplicada ao tratamento de drenagem ácida de mina**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SINGER, P. E., STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Sci.**, v. 167, p. 1121-1123, 1970.

SOCOLOVA, T.A.; ALEKSEEVA, S.A. Adsorption of sulfates ions by soils (A Review). **Eurasian Soil Science**, v.41, n.2, p.140-148.2008.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment**. Nashville: Archae Press, 1996.

TABAK, H. et al. Use of respirometry to determine metal toxicity through measurement of hydrogen consumption by sulfate reducing bacteria in the presence of heavy metals. In: SETAC WORLD CONGRESS, 4, 2004, Oregon. **Anais...** Portland, Oregon, USA, 2004, p. 14–8.

TANG et al. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v.44, n.1, p.73-94. 2009.

TRINDADE, R.B.E.; SOARES, P.S.M. Tecnologia de Sistemas Passivos para o Tratamento de Drenagem Ácida de Minas. (**Série Tecnologia Ambiental, 30**). CETEM, 2004.

UNIFESP. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. 2016. Disponível em: <<http://tabnut.dis.epm.br/index.php/alimento/01115/soro-do-leite-doce-po>> Acesso: 10 out. 2016.

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

VUOLO, J.H. **Fundamentos da Teoria de Erros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

ZAGURY, G.J. et al. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. **Chemosphere**, 64, p. 944-954, 2006.