

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

***REDUÇÃO DE SULFATO DE ÁGUAS DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS EM REATOR DE
MANTA DE LODO (UASB)***

Aluno: Guilherme Henrique Duarte de Oliveira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Piacentini Rodriguez

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo como
Trabalho de Conclusão de Curso.

SÃO CARLOS – SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

O48r Oliveira, Guilherme Henrique Duarte de
 Redução de sulfato de águas de drenagem ácida de
minas em reator de manta de lodo (UASB) / Guilherme
Henrique Duarte de Oliveira ; orientadora Renata
Piacentini Rodriguez. -- São Carlos, 2010.

 Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade
de São Paulo, 2010.

 1. Frenagem em minas. 2. Águas residuárias.
3. Reatores anaeróbios. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Guilherme Henrique Duarte de Oliveira

Monografia defendida e aprovada em: 26/10/2010 pela Comissão Julgadora:



Profa. Dr.a Renata Piacentini Rodriguez



Prof. Dr. Eugenio Foresti



Prof. Dr. Marcelo Zaiat



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio constante
e amor incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui registrada a minha gratidão àqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Hercylio e Silvana, e aos meus irmãos Victor e Caio, com quem compartilho os momentos importantes, pelo amor, apoio e incentivo.

Ao Professor Marcelo Zaiat, pela orientação, amizade, paciência e participação efetiva na elaboração deste trabalho.

À Renata, que me guiou nos primeiros passos da pesquisa acadêmica e sem a qual esse trabalho não seria possível. Obrigado pela orientação, amizade e bom humor!

Aos colegas do Laboratório de Processos Biológicos, pela companhia e esclarecimentos prestados durante a realização desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

RESUMO

OLIVEIRA, G.H.D. (2010) Redução de sulfato de águas de drenagem ácida de minas em reator de manta de lodo (UASB). Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2010. 85p.

A geração de drenagem ácida de minas (DAM) é um dos grandes impactos ambientais da indústria mineradora. Trata-se de um efluente líquido caracterizado pelo reduzido pH e elevada concentração de sulfato e metais. A sua liberação em corpos hídricos ocasiona consideráveis impactos a esses ecossistemas, além de restringir os usos dessas águas. No presente trabalho, um reator anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) em escala de bancada foi empregado no estudo do tratamento de drenagem ácida de minas por meio de redução biológica de sulfato. O reator foi alimentado com drenagem ácida coletada na mina de urânio Osamu Utsumi (Poços de Caldas, MG), suplementada com etanol como fonte externa de carbono. O inóculo empregado foi lodo granular anaeróbico proveniente de um reator UASB tratando resíduo de abatedouro de aves. O tempo de detenção hidráulica foi mantido em 24 horas. O desempenho do reator foi estudado frente a variações de concentração celular, aplicação de diluição e relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$, em cinco fases operacionais. Nas três primeiras fases, o reator foi alimentado com drenagem ácida adicionada de etanol em uma relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67. O aumento progressivo na concentração inicial de inóculo (6,1 g STV l^{-1} (Fase I), 12,2 g STV l^{-1} (Fase II) e 18,3 g STV l^{-1} (Fase III)) resultou em aumento nas eficiências de remoção de sulfato de 8,4% para 13,0% e 25,4%, respectivamente. Na fase subsequente, a concentração inicial de inóculo foi fixada em 18,3 g STV l^{-1} e a relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ foi mantida em 0,67. O emprego de um fator de diluição de aproximadamente 1:4 na drenagem ácida (gerando uma concentração de sulfato afluente de 350 mg l^{-1}) resultou em aumento na remoção de sulfato para 50,6%. Na última fase operacional, foram mantidas as condições da fase anterior e elevou-se a relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ para 1 por meio do aumento da concentração de etanol. Verificou-se então uma elevação na eficiência de redução de sulfato para 93,7%, evidenciando a fundamental influência desta relação no processo de redução biológica de sulfato. Balanços de massa indicaram a ocorrência de redução de sulfato tanto pela via de oxidação completa como de oxidação incompleta do etanol. A redução de sulfato pela oxidação completa do etanol foi apontada como a via predominante no reator, embora a remoção de DQO não tenha ultrapassado 68% em nenhuma das fases operacionais.

Palavras-chave: redução de sulfato; drenagem ácida de minas; UASB; relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$.

ABSTRACT

OLIVEIRA, G.H.D. (2010) Sulfate reduction of acid mine drainage waters in upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB). Course Conclusion Monograph. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2010. 85p.

The generation of acid mine drainage (AMD) is one of the greatest environmental impacts of the mining industry. AMD is a liquid effluent characterized by low pH and high sulfate and metals concentrations. Its release in water bodies causes significant impacts to these ecosystems and limits the use of these waters. In this study, a bench scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor was used to study the treatment of acid mine drainage by means of biological sulfate reduction. The reactor was fed with AMD collected from the Osamu Utsumi uranium mine (Poços de Caldas, MG), supplemented with ethanol as external carbon source. The used inoculum was anaerobic granular sludge from a UASB reactor treating poultry slaughter wastewater. The hydraulic retention time was maintained at 24 hours. The reactor performance was studied against variations of cell concentration, application of dilution and $[\text{COD}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio in five operational phases. In the first three phases, the reactor was fed with AMD added of ethanol at a $[\text{COD}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio of 0,67. The progressive increase in initial inoculum (6,1 g TVS l^{-1} (Phase I), 12,2 g TVS l^{-1} (Phase II) e 18,3 g TVS l^{-1} (Phase III)) resulted in increasing sulfate removal efficiencies from 8,4% to 13,0% and 25,4%, respectively. In the next phase, the initial inoculum concentration was set at 18,3 g TVS l^{-1} and the $[\text{COD}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio was kept at 0,67. A dilution factor of about 1:4 was used in the acid mine drainage (generating an influent sulfate concentration of 350 mg l^{-1}) caused an increase in sulfate removal to 50,6%. In the last operational phase, the conditions were kept as the previous and the $[\text{COD}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio was raised to 1 by increasing the concentration of ethanol. There was an increase in sulfate removal to 93,7%, pointing to the fundamental role this ratio plays in the biological reduction of sulfate. Mass balances indicated the occurrence of sulfate reduction by both the complete and incomplete oxidation of ethanol pathways. The reduction of sulfate by the complete oxidation of ethanol was identified as the predominant pathway in the reactor, although the COD removal did not exceed 68% in any of the operational phases.

Keywords: sulfate reduction; acid mine drainage; UASB; $[\text{COD}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema do reator UASB com as principais medidas, em cm.....	18
Figura 4.2. Reator UASB instalado em câmara de controle de temperatura.....	19
Figura 5.1. Curva F obtida em ensaio tipo degrau para TDH teórico de 24 h.	26
Figura 5.2. Curva E obtida em ensaio tipo degrau para TDH teórico de 24 h	26
Figura 5.3. Curvas DTR para escoamento em tanques fechados (Levenspiel, 2000)	29
Figura 5.4. pH afluente e efluente - Fase I.....	31
Figura 5.5. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase I	32
Figura 5.6. Etanol afluente e efluente - Fase I	33
Figura 5.7. Ácido acético afluente e efluente - Fase I	33
Figura 5.8. Aspecto do lodo granular após 45 dias de operação - Fase I.....	34
Figura 5.9. Sulfato afluente, efluente e eficiência - Fase I.....	35
Figura 5.10. Sulfeto afluente e efluente - Fase I	36
Figura 5.11. Perfil espacial: Sulfato e Sulfeto - Fase I	39
Figura 5.12. pH afluente e efluente - Fase II.....	41
Figura 5.13. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase II	42
Figura 5.14. Aparência do lodo granular na Fase II	43
Figura 5.15. Etanol afluente e efluente - Fase II	44
Figura 5.16. Ácido Acético afluente e efluente - Fase II.....	44
Figura 5.17. Sulfato afluente, efluente e eficiência - Fase II	46
Figura 5.18. Sulfeto afluente e efluente - Fase II	47
Figura 5.19. Perfil espacial: pH - Fase II.....	48
Figura 5.20. Perfil espacial: DQO, Etanol e Ácido acético - Fase II.....	49
Figura 5.21. Perfil espacial: Sulfato e sulfeto - Fase II.....	50
Figura 5.22. pH afluente e efluente - Fase III	52
Figura 5.23. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase III.....	53
Figura 5.24. Etanol afluente e efluente - Fase III.....	54
Figura 5.25. Ácido acético afluente e efluente - Fase III.....	54
Figura 5.26. Sulfato afluente, efluente e eficiência - Fase III	56
Figura 5.27. Sulfeto afluente e efluente - Fase III.....	57
Figura 5.28. Perfil Espacial: pH - Fase III	60
Figura 5.29. Perfil espacial: DQO, Etanol e Ácido acético - Fase III	60
Figura 5.30. Perfil espacial: Sulfato e sulfeto - Fase III	62

Figura 5.31. Halo amarelado na região da interface líquido-gás no interior do reator - Fase III	63
Figura 5.32. Halo amarelado na região da interface líquido-gás no separador trifásico - Fase III.....	63
Figura 5.33. pH afluente e efluente - Fases IV e V	66
Figura 5.34. DQO afluente, efluente e eficiência - Fases IV e V	67
Figura 5.35. Ácido acético afluente e efluente - Fases IV e V	68
Figura 5.36. Sulfato afluente e efluente - Fases IV e V	69
Figura 5.37. Sulfeto afluente e efluente - Fases IV e V	70
Figura 5.38. Correlação entre sulfeto efluente aferido e esperado - Fases IV e V	71
Figura 5.39. Perfil espacial: pH - Fase V	75
Figura 5.40. Perfil espacial: DQO - Fase V	76
Figura 5.41. Perfil espacial: sulfato e sulfeto - Fase V	77
Figura 5.42. Formação de película amarelada no interior do reator UASB - Fases IV e V	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Etapas e fases de operação do reator UASB.....	23
Tabela 4.2 - Frequência das análises físico-químicas.....	24
Tabela 5.1 - Resultados da determinação do padrão de escoamento hidrodinâmico.....	28
Tabela 5.2 - Ácido acético, sulfato e DQO - Fase III.....	58
Tabela 5.3 - Ácido acético, sulfato e DQO - Fase IV.....	73
Tabela 5.4. Ácido acético, sulfato e DQO - Fase V	74
Tabela 5.5 - Desempenho do reator UASB nas cinco fases operacionais	79

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Drenagem Ácida de Minas	4
3.2	A Mina Osamu Utsumi.....	6
3.3	Método Tradicional de Tratamento de DAM	8
3.4	Redução Biológica de Sulfato.....	9
3.4.1	Doadores de Elétrons.....	11
3.4.2	pH.....	12
3.5	O Reator UASB	14
3.6	Considerações Finais.....	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	Reator anaeróbio	17
4.2	Inóculo.....	19
4.3	Água Residuária.....	20
4.4	Análises físico-químicas.....	20
4.5	Estudo Hidrodinâmico.....	21
4.6	Operação e Monitoramento do Reator Anaeróbio	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1	Determinação do Padrão de Escoamento do Reator UASB	25
5.2	Etapa A.....	30
5.2.1	Fase Operacional I.....	30
5.2.2	Fase Operacional II.....	41
5.2.3	Fase Operacional III	51
5.3	Etapa B	64
5.4	Comparativo Final.....	78

6	CONCLUSÕES.....	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

Águas residuárias com concentrações elevadas de sulfato são produzidas em grande número de atividades industriais, tais como processos de galvanoplastia, curtumes, produção de pigmentos, papel e celulose, borracha, explosivos e cosméticos. Na indústria mineradora, tem-se como grande exemplo desse tipo de efluente a drenagem ácida de minas (DAM).

A DAM é gerada pela exposição de minerais reduzidos às condições atmosféricas. A oxidação dos minerais contendo sulfeto pela ação do oxigênio e água resulta na liberação de prótons e íons sulfato no meio aquoso. A solução ácida gerada ocasiona a subsequente lixiviação de metais presentes na fase sólida. O resultado deste processo é um efluente marcado pela elevada concentração de sulfato e metais, baixo pH e reduzida concentração de matéria orgânica. Tais características ocasionam impactos ambientais consideráveis aos corpos receptores e inviabilizam o emprego deste efluente para fins domésticos, industriais e agrícolas.

O método mais utilizado para o tratamento de drenagem ácida é a precipitação química conduzida por agentes alcalinizantes. Esse processo, contudo, demanda a aquisição de reagentes químicos e gera grande volume de lodo que, devido à concentração de metais e outras características, requer uma destinação final adequada, geralmente a disposição em aterro sanitário para resíduos industriais. Tendo em vista as desvantagens de tais sistemas tradicionais de tratamento, esforços têm sido feitos no sentido de se obter alternativas mais economicamente atraentes para o tratamento de DAM. Dentre estas se encontram os processos conduzidos por microrganismos.

Embora sejam conhecidos diversos processos biológicos que possam remover metais de águas residuárias, bem como processos biológicos que geram alcalinidade, a redução biológica de sulfato parece ser a alternativa mais promissora, uma vez que reúne em um mesmo processo a remoção de sulfato, precipitação de metais e a produção de alcalinidade. Além de reduzir consideravelmente os custos com aquisição de reagentes, relata-se que a precipitação de metais por sulfeto biogênico produz um lodo mais denso e em menor volume. Em adição a isso, precipitados de sulfeto geralmente apresentam produtos de solubilidade inferiores aos precipitados de hidróxidos correspondentes (Jong e Parry, 2006).

A condução da redução biológica de sulfato em reatores biológicos mostra-se como opção adequada, uma vez que apresenta, reduzidos requisitos de área e ainda facilita a recuperação de compostos de interesse, tais como metais pesados e enxofre elementar. A recuperação de produtos de relevância econômica é uma importante forma de aumentar a sustentabilidade do sistema de tratamento, reduzindo os custos de sua manutenção (Foresti *et al.*, 2006).

Embora há muito se estude a redução biológica de sulfato em reatores anaeróbios, e especificamente em reatores UASB, como Omil *et al.* (1996), Rizzo e Leite (2004), e Erdirencelebi *et al.* (2007), são poucos os estudos relacionados à aplicação desse desenho de reator ao tratamento direto de drenagem ácida de minas, analisando o comportamento da biomassa frente às condições extremas desse tipo de efluente. Dessa forma, o presente trabalho objetivou esclarecer aspectos relativos ao processo de redução biológica de sulfato em drenagem ácida de minas em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), visando determinar as melhores condições operacionais do sistema.

2 OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi investigar o processo de redução biológica de sulfato em drenagem ácida de minas em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), visando determinar as melhores condições operacionais do sistema.

Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- i)* Analisar a influência da concentração inicial de inóculo.
- ii)* Analisar a influência da diluição da drenagem ácida afluyente ao reator UASB.
- iii)* Analisar a influência da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ sobre a redução do sulfato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

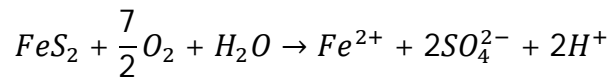
O presente capítulo destina-se à apresentação do problema da drenagem ácida de minas, sua contextualização na mina de urânio estudada, bem como o fornecimento das bases teóricas que permitiram a fundamentação deste trabalho.

3.1 Drenagem Ácida de Minas

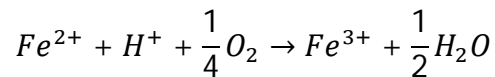
A drenagem ácida de minas (DAM) é produzida quando minerais ricos em sulfeto são expostos às condições atmosféricas. Na presença de oxigênio e água, o sulfeto sofre oxidação, processo que resulta na formação de íons sulfato e liberação de prótons no meio aquoso. As condições ácidas do efluente gerado resultam em subsequente liberação de metais pesados provenientes de óxidos metálicos e carbonatos (Kaksonen e Puhakka, 2007)

Embora esse processo ocorra naturalmente, atividades antrópicas, tais como a mineração, aumentam a intensidade do fenômeno, principalmente devido ao aumento da área de exposição dos sulfetos com a atmosfera. Outros fatores que influem na intensidade da geração de DAM são a temperatura, pH, teor e tipo de sulfeto presente, cristalografia, concentração de oxigênio e umidade.

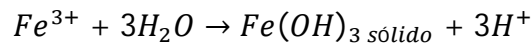
A oxidação da pirita, o sulfeto mineral mais abundante, pode ser resumida pelas equações apresentadas a seguir, extraídas de Akcil e Koldas (2006). Inicialmente tem-se a oxidação do mineral, formando íon ferroso, sulfato e íon H^+ .



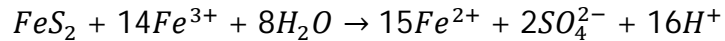
Se o ambiente for suficientemente oxidante (o que depende das concentrações de O₂, pH e atividade bacteriana), o íon ferroso será oxidado a férrico, como a seguir:



Em pH entre 2,3 e 3,5 o íon férrico precipita como hidróxido férrico, reduzindo a quantidade de Fe³⁺ em solução e elevando a acidez do meio:



Os íons Fe³⁺ em solução podem atuar na oxidação adicional da pirita, como mostra a equação:



Outros sulfetos metálicos são oxidados de maneira semelhante à pirita, liberando mais metais, sulfato e acidez em solução.

É reportado na literatura que determinadas espécies de bactérias podem acelerar a produção de DAM, auxiliando na quebra de minerais sulfetados. Bactérias quimiolitotróficas como *Acidithiobacillus ferrooxidans* são capazes de oxidar o íon ferroso em meio aquoso a baixos pH, elevando a taxa de formação de DAM (Christensen *et al.*, 1996).

Os impactos relacionados à liberação da drenagem ácida no meio ambiente são severos. A acidez e a alta concentração de metais dissolvidos podem causar efeitos

danosos em ecossistemas aquáticos e terrestres, reduzindo a biodiversidade e a biomassa em corpos d'água contaminados (Kelly, 1988).

Assim como as demais emissões antrópicas de elevada carga de sulfato, a liberação de DAM em corpos d'água pode causar significativa interferência no ciclo natural do enxofre. Caso o corpo receptor sofra um rebaixamento no potencial redox, o íon sulfato pode ser reduzido a sulfeto, que possui odor desagradável, apresenta elevada toxicidade e causa corrosão em estruturas metálicas e de concreto. O gás sulfídrico também é responsável por um aumento da demanda de oxigênio do meio, reduzindo, portanto, sua disponibilidade para os organismos aeróbios. Além disso, elevadas concentrações de sulfato acarretam um aumento da salinidade do meio aquoso, reduzindo a solubilidade do oxigênio.

3.2 A Mina Osamu Utsumi

O alvo do presente estudo será a drenagem ácida de minas formada na mina de urânio Osamu Utsumi, atualmente em fase de descomissionamento. A mina faz parte da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) Caldas, das Indústrias Nucleares do Brasil. Implantada no planalto de Poços de Caldas, na região sudeste do estado de Minas Gerais, a UTM-Caldas foi o primeiro complexo mineiro-industrial de lavra e beneficiamento de urânio do Brasil.

A instalação consiste de uma mina a céu aberto e suas áreas de bota-foras, instalações de tratamento físico do minério, usina de tratamento químico para extração de urânio por processo hidrometalúrgico, bacia de rejeitos e bacias de decantação para o

tratamento dos rejeitos, além das instalações administrativas e de utilidades, dentre elas uma fábrica de ácido sulfúrico (Cipriani, 2002).

As atividades de extração de minério da cava da mina ocorreram de 1977 até 1995. Estima-se que, ao longo da operação da mina, $94,5 \cdot 10^6$ toneladas de rocha foram removidas, sendo que somente 2% dessa quantidade foi destinada ao processamento físico e químico. O restante permanece estocado em grandes pilhas de estéril, nos bota-fora da mina (Marques, 2006). Tais depósitos são compostos por minérios contendo U_3O_8 em concentrações inferiores a 200 ppm. A oxidação dos sulfetos minerais gerou um efluente de elevada acidez com a presença de radionuclídeos (urânio, tório e rádio) e elementos estáveis (notadamente manganês, zinco e ferro) (Benedetto *et al.*, 2005)

Apesar de encerradas as atividades produtivas, o controle ambiental da área prossegue até hoje, com a coleta e tratamento da drenagem ácida de minas gerada nas pilhas de estéril, além do controle radiológico.

O tratamento da DAM é efetuado na estação de tratamento de efluentes marginais da UTM-Caldas por meio da adição de cal hidratada. O álcali é dosado em quantidade suficiente para elevar o pH acima de 10, garantindo assim a precipitação do Mn na forma de pirolusita, juntamente com os hidróxidos de metais pesados e radioativos e sulfato de cálcio. Em seguida é feita a separação sólido/líquido usando-se um espessador. Para acelerar a sedimentação dos sólidos, é feita a adição de um agente floculante. A fase sólida desta etapa é bastante volumosa e apresenta porcentagem de sólido da ordem de 5%. O efluente líquido do espessador é lançado em bacias de decantação nos arredores da mina. Os transbordos de tais bacias são lançados nos corpos d'água local. Até 1998, o lodo produzido pelo tratamento físico-químico foi disposto na bacia de rejeitos do complexo,

sendo responsável pelo enchimento da mesma. Após essa data, a disposição final destes resíduos tem sido feita na cava da mina. (Cipriani, 2002)

Em seu trabalho sobre a mitigação de impactos em fechamentos de minas de urânio, Cipriani (2002) apresenta os gastos da UTM-Caldas com a aquisição de insumos para a estação de tratamento de drenagem ácida. É relatado que, entre 1994 e 2001, foram gastos 1.191.624,00 dólares, referentes à aquisição de cal hidratada e agente floculante. Esses dados deixam claro o ônus com que a INB terá de arcar por muito tempo, uma vez que a geração de DAM é um processo em andamento e que pode se prolongar por centenas de anos.

É por esse motivo que o controle dos impactos ambientais relacionados à drenagem ácida de minas deve ocorrer em três níveis distintos. Primeiramente, a prevenção da geração de DAM deve ser priorizada. Um controle secundário envolve a prevenção da migração da drenagem gerada. Somente em um nível terciário deve-se coletar e tratar o efluente ácido.

3.3 Método Tradicional de Tratamento de DAM

O método mais amplamente utilizado para o tratamento da drenagem ácida de minas é a precipitação química por meio da adição de cal (virgem, CaO ou hidratada, Ca(OH)_2). A adição desses compostos resulta na elevação do pH do meio e precipitação de metais na forma de hidróxidos. O sulfato presente na fase líquida reage com os íons de cálcio formando CaSO_4 , que também precipita.

Tal processo, entretanto, é custoso e produz lodo altamente contaminado que requer desaguamento e posterior destinação final. Além disso, os metais presentes no lodo formado podem ser remobilizados caso a destinação final não seja adequada e esteja sujeita a lixiviação.

Diversos outros métodos de remoção de metais de águas residuárias apresentam potencial de aplicação para a remediação de drenagem ácida de minas. Podem ser citados os processos de filtração em membranas (como osmose reversa), adsorção por zeólitas, troca iônica, e a precipitação mediada por outros agentes, como o sulfeto de origem química. Esses métodos, no entanto, não são comumente empregados, visto o elevado custo de implantação e operação, principalmente quando confrontados com o elevado volume de DAM usualmente formado.

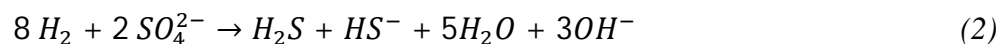
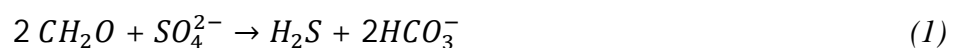
3.4 Redução Biológica de Sulfato

Visto os elevados custos associados ao tratamento físico químico, fica ressaltada a necessidade de proposição e desenvolvimento de alternativas mais vantajosas para o tratamento de DAM, tanto econômica quanto ambientalmente.

Neste contexto, processos conduzidos por microrganismos parecem ter especial importância. A realização de pesquisas em biotecnologia ambiental nas últimas décadas, principalmente no que diz respeito a processos anaeróbios, elevou o nível de conhecimento acerca do metabolismo de diversos grupos microbianos e, com isso, expandiu as possibilidades de aplicação de processos biológicos no tratamento de águas residuárias.

No âmbito da drenagem ácida de minas, a redução biológica de sulfato destaca-se como alternativa mais promissora para a bioremediação, justamente por combinar a remoção de sulfato com a remoção de metais e a produção de alcalinidade. Tal processo baseia-se na produção de sulfeto em ambiente anaeróbio, conduzido por bactérias redutoras de sulfato (Kaksonen e Puhakka, 2007).

Bactérias redutoras de sulfato (BRS) são microrganismos anaeróbios que conduzem a redução desassimilativa de sulfato. Estes íons são utilizados comoceptor final de elétrons para o metabolismo de substratos orgânicos. Embora uma pequena quantidade de enxofre reduzido seja assimilado pelas bactérias, a maior parte é liberada na forma de sulfeto (Elliot *et al.*, 1998). A atividade das BRS pode ser resumida pelas equações apresentadas a seguir. Enquanto a equação (1) indica a utilização de um substrato orgânico como doador de elétrons, a equação (2) refere-se a uma situação em que H_2 é a fonte de elétrons. Neste último caso, CO_2 é empregado como fonte de carbono. A equação (3) apresenta a precipitação de sulfetos metálicos.



O metabolismo destas bactérias é um indicativo de seu potencial para a remediação de DAM. O sulfato, abundante neste efluente, é consumido comoceptor de elétrons. O sulfeto produzido precipita os metais dissolvidos e o bicarbonato gerado pode elevar o pH da solução.

3.4.1 Doadores de Elétrons

A disponibilidade de doadores de elétrons é fundamental para a condução de um processo biológico de tratamento de efluentes. A drenagem ácida de minas, contudo, é um efluente tipicamente oligotrófico, o que torna necessária a adição de uma fonte externa de doador de elétrons para possibilitar o metabolismo das BRS. A seleção adequada do doador de elétrons para a redução de sulfato é um dos fatores decisivos no desempenho de reatores biológicos empregados na remediação de drenagem ácida de minas (McCauley *et al.*, 2009).

É sabido que as bactérias redutoras de sulfato são capazes de oxidar diversos produtos intermediários da degradação anaeróbia de compostos orgânicos complexos. Dentre estes subprodutos estão incluídos ácidos carboxílicos, álcoois, alguns carboidratos e compostos aromáticos. Muitos destes são produtos da fermentação e intermediários típicos da quebra de moléculas maiores. A utilização direta de biopolímeros por BRS é rara (Kaksonen e Puhakka, 2007).

Compostos citados na literatura como típicos substratos para o desenvolvimento de BRS são lactato, formiato, acetato, etanol e hidrogênio (Kaksonen *et al.*, 2003a). A oxidação de substratos orgânicos por BRS pode ser completa, levando à produção de CO₂, ou incompleta, com acetato sendo usualmente o subproduto final.

A oxidação do acetato, no entanto, é um passo metabólico muito importante para o tratamento de DAM, uma vez que é nesta etapa que se produz HCO₃⁻, responsável pela neutralização da acidez (Kaksonen e Puhakka, 2007). Além disso, deve-se atentar para a existência de remanescentes orgânicos na corrente efluente. No caso de ocorrência de oxidação incompleta, a presença de acetato na corrente efluente incorre em uma demanda

de oxigênio secundária, que restringe o lançamento da corrente líquida no ambiente (Kaksonen *et al.*, 2003a).

Embora o lactato seja um substrato adequado para a maioria das BRS (Postgate, 1979), o seu emprego em um sistema de tratamento de efluentes resultaria em elevados custos operacionais. Dessa forma, um substrato de baixo custo, como o etanol é mais indicado para operações em larga escala.

3.4.2 *pH*

Embora há muito se considere a possibilidade de aplicação de bactérias redutoras de sulfato para o tratamento de drenagem ácida de minas, os relatos de aplicações diretas e bem sucedidas não são extensos. Isso é usualmente relacionado ao fato de que o pH ótimo de crescimento de BRS situa-se entre 5,0 e 9,0 (Postgate, 1979), enquanto o pH típico de DAM encontra-se entre 2 e 4, usualmente abaixo de 3 (Elliot *et al.*, 1998).

Para contornar este problema, usualmente propõe-se a efetuação de um pré-tratamento na DAM, para a elevação do pH do meio. Casos de tratamento de DAM bem sucedidos utilizando essa estratégia são relatados na literatura, como em Dvorak *et al.* (1992) que apresentaram os resultados de tratamento de DAM em reatores em escala piloto, pré-condicionados pela elevação de pH. Hammack *et al.* (1994) realizaram estudo para o tratamento de efluente ácido de mina de cobre, associando a produção biológica de sulfeto com a adição de carbonato de cálcio.

Entretanto, é de se ressaltar que o pré-condicionamento para elevação de pH é geralmente conduzido pela adição de agentes químicos alcalinizantes. Tal método incorre

em elevação das despesas com o tratamento e vai na contramão da tendência de redução de custos pela aplicação de sistemas biológicos.

Alternativas ao pré-condicionamento da DAM frequentemente citadas envolvem alterações no layout do sistema de tratamento, evitando que as BRS entrem em contato direto com a drenagem, assim como a utilização ou adaptação de um inóculo capaz de resistir às condições extremas características da drenagem ácida de minas.

A presença natural de BRS em ambientes ácidos, tais como sedimentos de lagos acidificados e em canais com drenagem ácida de minas, assim como o isolamento de cepas acidofílicas de BRS são reportados na literatura. Amils *et al.* (2002) detectaram BRS no Rio Tinto (pH 2-3), na Espanha, pela utilização da técnica de DGGE. Rowe *et al.* (2007) identificaram, por meio de técnicas de biologia molecular, a presença de bactérias redutoras de sulfato no efluente de uma mina na Espanha, com pH de 2,5. Guyre *et al.* (1990) relataram a ocorrência de redução de sulfato em lagos de minas com pH 3.

As constatações de metabolismo de bactérias redutoras de sulfato em condições extremas de pH e concentrações de metais motivam pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias de tratamento direto de drenagem ácida de minas, reduzindo custos e aumentando a aplicabilidade dos processos anaeróbios.

Embora relatos de redução de sulfato em reatores anaeróbios em condições extremas de acidez (pH 3) já sejam reportados na literatura (Kolmert e Johnson, 2001), mais estudos são necessários para a avaliação minuciosa de parâmetros de operação, tal como tempos de retenção, desenhos de reatores e substratos orgânicos. O estabelecimento de tais pesquisas de base permitirá o desenvolvimento de tecnologias simples, robustas e custo-efetivas para o tratamento de DAM.

3.5 O Reator UASB

O reator UASB foi desenvolvido no início da década de 70, na Universidade de Wageningen na Holanda, pela equipe do professor Gatze Lettinga. Devido a sua versatilidade, estes reatores têm sido utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes, desde despejos industriais concentrados até esgotos domésticos. Tendo em vista a aplicação em um processo biotecnológico baseado no metabolismo de bactérias redutoras de sulfato, o reator UASB apresenta algumas vantagens.

A baixa taxa de crescimento das BRS direcionou o desenvolvimento da biotecnologia para o tratamento de águas residuárias com elevada concentração de sulfato para reatores de biomassa aderida, possibilitando assim o tratamento de elevados volumes de efluentes. No entanto, embora reatores de leito fixo sejam eficientes na retenção de biomassa, eles são sujeitos a colmatção do leito e à formação de canais preferenciais de fluxo, ocasionados pelo crescimento da biomassa e pela deposição de precipitados. Neste contexto, as características do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) o tornam uma alternativa vantajosa frente a outros desenhos de reatores.

A idéia fundamental da concepção do UASB é fornecer condições para que grande quantidade de lodo biológico fique retida em seu interior, sem a necessidade de um meio suporte inerte. Isso é alcançado pelo separador trifásico, associado a diversos parâmetros operacionais do sistema, como baixas velocidades de escoamento, bem como a formação e manutenção de grânulos com boas características de sedimentabilidade. Desta maneira, consegue-se desvincular o tempo de detenção hidráulica do reator do tempo de retenção celular (Andrade, 1995).

O reator destaca-se por sua simplicidade, sendo basicamente constituído por um tanque vertical que contém na sua porção superior um sistema de separação trifásico. O afluente é alimentado pelo fundo do reator e percorre em escoamento ascendente o corpo do reator, composto pela manta de lodo, entrando em contato com as bactérias anaeróbias. A digestão do substrato gera produtos gasosos, o que resulta na formação de bolhas. Esse gás formado exerce importante função na movimentação da biomassa, garantindo o contato entre o lodo biológico e a alimentação. O escoamento e o gás formado arrastam o lodo para o topo do reator até o separador trifásico. Neste trecho, placas defletoras despreendem o gás, que é encaminhado para o coletor. O grânulo de bactérias, já sem gás, sedimenta de volta ao leito do reator. O efluente líquido deixa o reator por transbordamento em calhas localizadas em seu topo (Rizzo e Leite, 2004).

Apesar de apresentar diversas vantagens, como a ausência de meio suporte, a não colmatção do leito e a baixa compactação do lodo, o emprego de reator UASB para remediação de drenagem ácida de minas está sujeito a alguns obstáculos. Possíveis desvantagens do reator UASB aplicado ao tratamento de DAM são a lavagem da biomassa em casos de falência do processo e a maior susceptibilidade às mudanças na qualidade do afluente, quando comparada a reatores de leito fixo (Kaksonen e Puhakka, 2007).

Relata-se também que reatores de manta de lodo em condições sulfetogênicas tendem a apresentar baixa taxa de granulação e desintegração do grânulo quando submetido a condições extremas. Esse fenômeno pode ser explicado por uma possível inibição da atividade biológica pelo baixo pH, toxicidade do sulfeto de hidrogênio e alta concentração de metais (Kaksonen e Puhakka, 2007).

Outro fator importante a ser considerado é a competição entre bactérias redutoras de sulfato e bactérias fermentativas, acetogênicas e arqueias metanogênicas por

intemediários do processo de digestão anaeróbia. Isso é de especial importância quando se considera que os microrganismos metanogênicos são tomados como os principais responsáveis pela formação dos grânulos.

3.6 Considerações Finais

Embora se encontre com relativa facilidade trabalhos acerca da redução biológica de sulfato, assim como já são contemplados na literatura diversos casos de sua aplicação na biorremediação da drenagem ácida de minas, estudos complementares são necessários para o efetivo estabelecimento dessa tecnologia.

Tais estudos podem visar à investigação de alternativas quanto à configuração de reatores, doador de elétrons utilizado ou necessidade de pré-tratamento. De maneira similar, estudos de base podem ser empregados para a consideração das especificidades de um determinado caso de estudo, ou como maneira de se determinar as melhores condições operacionais previamente a um aumento de escala.

Nesse contexto, no presente trabalho investigou-se a redução de sulfato em águas de drenagem ácida de minas em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, avaliando-se a influência da concentração inicial de inóculo (em termos de gramas de STV por litro), da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ e da redução carga de sulfato por meio da aplicação de uma diluição.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

São descritos nesta seção os materiais utilizados no monitoramento e operação do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), assim como as metodologias empregadas durante as análises físico-químicas.

4.1 Reator anaeróbio

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) em escala de bancada foi confeccionado em acrílico, sendo constituído de um tubo flangeado de 60 cm de altura e 5 cm de diâmetro externo, com três pontos de amostragem ao longo de seu comprimento, em posições correspondentes à relação comprimento-diâmetro (L/D) de 2, 4 e 7. A aproximadamente 48,5 cm da base do reator encontra-se o separador trifásico, constituído por um afunilamento para a deflexão de sólidos seguido de um dispositivo para a captação de gás. O reator possui volume total de 840 ml e foi confeccionado conforme o esquema apresentado na Figura 4.1.

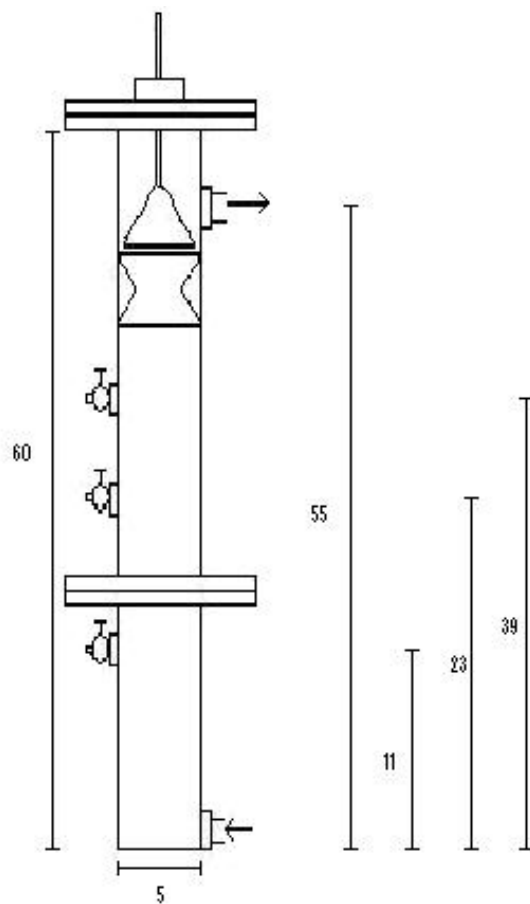


Figura 4.1. Esquema do reator UASB com as principais medidas, em cm.

Uma fotografia do reator UASB acondicionado em câmara de controle de temperatura é apresentada na Figura 4.2.



Figura 4.2. Reator UASB instalado em câmara de controle de temperatura.

4.2 Inóculo

O inóculo utilizado para os ensaios com o UASB foi lodo granular proveniente de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) aplicado ao tratamento de água residuária de abatedouro de aves da empresa Avícola Dacar, localizada na cidade de Tietê, no estado de São Paulo.

4.3 Água Residuária

A alimentação do reator consistiu na drenagem ácida coletada na mina Osamu Utsumi, da Unidade de Tratamento de Minério da Comissão Nacional de Energia Nuclear em Poços de Caldas, Minas Gerais.

Durante o período de operação do reator foram realizadas três coletas de drenagem na mina de urânio. Em cada uma foram coletados 200 litros de drenagem em galões de 20 litros. A drenagem foi mantida em temperatura ambiente, mesma condição que é encontrada nas lagoas de contenção na mina. Após a visita a campo as amostras coletadas foram caracterizadas quanto a pH, DQO e concentração de sulfato.

Durante o período desta pesquisa, a drenagem apresentou baixo conteúdo orgânico, elevada concentração de metais, pH médio de 3,1 e uma concentração média de sulfato de 1500 mg l^{-1} . É importante ressaltar que os valores aqui dispostos tendem a apresentar certa variação sazonal, em respeito a fatores como o regime de chuvas na região da mina.

Para a alimentação do reator UASB, esta drenagem contou com a adição de etanol como fonte externa de carbono, em quantidade que mantivesse a relação entre a DQO e a concentração de sulfato em 0,67 ou 1,0.

4.4 Análises físico-químicas

As análises de demanda química de oxigênio (DQO), sulfato, sulfeto, e pH foram realizadas seguindo os métodos descritos pelo Standard Methods for the Examination of

Water and Wastewater (2005). O método para a DQO foi o 5220 D (colorimétrico de reflux fechado), para o sulfato utilizou-se o método 4500-SO₄²⁻ E (turbidimétrico), para o sulfeto o método 4500-S²⁻ D (azul de metileno) e para o pH, o método 4500-H⁺ B (eletrométrico).

Para a determinação dos ácidos voláteis e álcoois, foi empregado o cromatógrafo a gás Shimadzu® GC-2010 com módulo AOC-5000 (análise de headspace), com detector de ionização de chama operado a 300°C. A coluna utilizada foi a HP-INNOWAX, que apresenta as seguintes características: comprimento: 30 m; diâmetro interno: 0,25 mm; espessura do filme: 0,25 µm; “*phase ratio*”: 250. A temperatura do injetor foi mantida em 250°C. O forno foi inicialmente mantido a 100°C por 3 min, em sequência aquecido a uma taxa de 5°C/min até 180°C e mantido nesta temperatura por 5 minutos. H₂ (30 ml min⁻¹), N₂ (33 ml min⁻¹) e ar sintético (300 ml min⁻¹) foram usados como gás de arraste/“*flame*”, gás de “*make-up*” e gás de “*flame*”, respectivamente. A razão “*split/splitness*” empregada foi 1:20.

4.5 Estudo Hidrodinâmico

Foi realizado um ensaio hidrodinâmico no reator UASB, antes do início de sua operação. Esse estudo teve a finalidade de avaliar algumas características associadas ao padrão de escoamento, tais como caminhos preferenciais, regiões de estagnação e o tempo de detenção hidráulica real aplicado ao sistema. O tempo de detenção hidráulica teórico empregado no estudo foi de 24 horas, calculado a partir do volume útil teórico do reator. O

traçador utilizado foi cloreto de sódio (NaCl), aplicado ao reator na forma de estímulo degrau (Levenspiel, 2000).

A metodologia aplicada consistiu em instalar, na saída do efluente líquido do reator, um vertedor com uma sonda para detecção de condutividade, acoplada a um transdutor CBL da Texas Instruments[®], que por sua vez foi acoplado a uma calculadora Texas TI-89. Os sinais foram interpretados pela calculadora por aproximadamente 72 horas após a perturbação no ensaio com TDH teórico de 24 horas.

Os dados obtidos com a calculadora foram ajustados com o auxílio do software Microcal Origin 6.0[®] para determinação das curvas de distribuição do tempo de detenção hidráulica, cálculo do tempo de detenção hidráulica real e ajuste dos modelos de escoamento.

4.6 Operação e Monitoramento do Reator Anaeróbio

O aparato experimental, apresentado na Figura 4.2, foi instalado no Laboratório de Processos Biológicos (EESC-USP). O reator foi acondicionado em câmara de inox equipada com controladores de temperatura (sistema de aquecimento e resfriamento), e manteve-se a temperatura em seu interior em $30 \pm 1^\circ \text{C}$.

O reator foi alimentado utilizando-se bomba peristáltica Gilson[®] e o tempo de detenção hidráulica (TDH) empregado nos ensaios foi de 24 horas, calculado a partir do volume útil teórico do reator.

A operação do reator seguiu duas etapas distintas, cujas características operacionais são descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Etapas e fases de operação do reator UASB.

	Etapa A			Etapa B	
	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
Tempo de Operação (dias)	45	77	63	90	37
[DQO]/[SO₄²⁻]	0,67	0,67	0,67	0,67	1
Inóculo (g STV l⁻¹)	6,1	12,2	18,3	18,3	18,3
Volume da Manta de Lodo (%)	18,6	37,1	55,7	55,7	55,7
Diluição (1:4)	Não	Não	Não	Sim	Sim

Na primeira etapa, denominada Etapa A, foi analisada a influência da concentração inicial de inóculo no reator anaeróbio, variando-se a concentração de 6,1 g STV l⁻¹, para 12,2 g STV l⁻¹ e então 18,3 g STV l⁻¹. A concentração inicial (6,1 g STV l⁻¹) foi definida impondo-se ao UASB a mesma carga orgânica mássica aplicada a outros reatores em projetos de pesquisa do mesmo laboratório. A concentração empregada nas Fases II e III foram definidas como o dobro e o triplo da Fase I, respectivamente.

Uma vez que o lodo granular utilizado apresentou uma concentração de sólidos voláteis totais de 32,85 g STV l⁻¹, a concentração inicial de inóculo resultou em uma ocupação de 18,6% do volume total do reator. Na Fase II, a manta de lodo ocupava 37,1% do volume total, enquanto que na Fase III 55,7% do volume do reator era ocupado pelo lodo granular.

O reator foi alimentado com drenagem bruta adicionada de etanol de forma a manter a relação entre as concentrações de DQO e sulfato em 0,67. Não houve qualquer tratamento prévio da água residuária.

Na etapa experimental seguinte, Etapa B, iniciou-se a Fase operacional IV, na qual a alimentação do reator foi submetida a um fator de diluição de aproximadamente 1:4 com

água de abastecimento, de forma a se obter uma concentração de sulfato afluyente de 350 mg l⁻¹. A concentração de inóculo empregada foi igual à da fase anterior (Fase III), com 18,3 g STV l⁻¹. A relação [DQO]/[SO₄²⁻] foi mantida em 0,67. Após 90 dias de operação, iniciou-se a Fase V, com a elevação da relação [DQO]/[SO₄²⁻] para 1, por meio de um aumento da concentração de etanol na corrente afluyente. Com esse procedimento foi possível analisar a influência da diluição e da relação [DQO]/[SO₄²⁻] no comportamento do reator.

O monitoramento do UASB foi realizado por meio de coleta e análise de amostras do afluyente e efluyente. Analisaram-se tais amostras com relação à demanda química de oxigênio (DQO), sulfato, sulfeto, pH, álcoois e ácidos voláteis. A temperatura da câmara foi monitorada com termômetro digital acoplado aos controladores de temperatura e as vazões aplicadas ao reator por medida em proveta. A frequência dessas análises é apresentada na Tabela 4.2

Tabela 4.2 - Frequência das análises físico-químicas

Análise	Frequência
Vazão	Diária
Temperatura	Diária
DQO	2x semana
Álcoois e Ácidos Voláteis	2x semana
pH	2x semana
Sulfato	2x semana
Sulfeto	2x semana

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do Padrão de Escoamento do Reator UASB

O comportamento hidrodinâmico do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo foi avaliado antes do início de sua operação, quando este já se encontrava preenchido com lodo granular (equivalente a 6,1 g STV l⁻¹). O tempo de detenção hidráulica empregado no ensaio foi o tempo definido para a sua operação, 24 horas.

Os dados obtidos com a realização do ensaio do tipo degrau foram ajustados para obtenção das curvas F e E, sendo a curva E, representativa da distribuição do tempo de residência (DTR).

A Figura 5.1 apresenta a curva F obtida com o ensaio hidrodinâmico, e a Figura 5.2 apresenta a curva E (DTR).

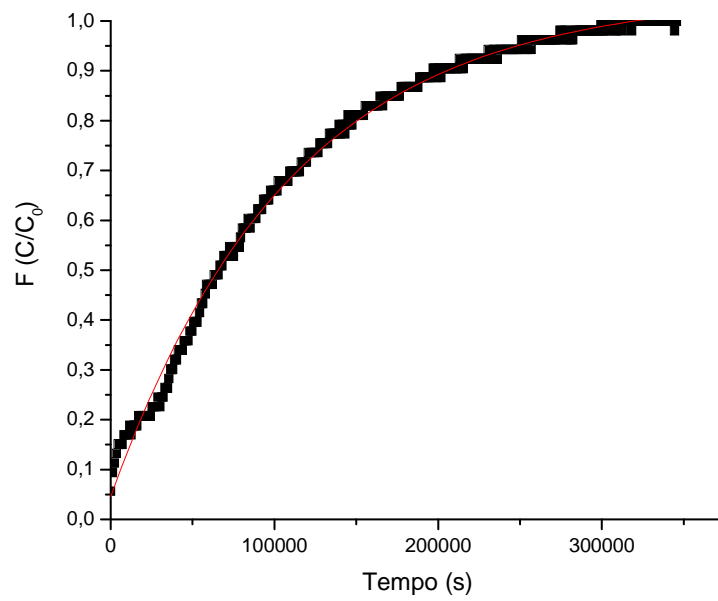


Figura 5.1. Curva F obtida em ensaio tipo degrau para TDH teórico de 24 h.

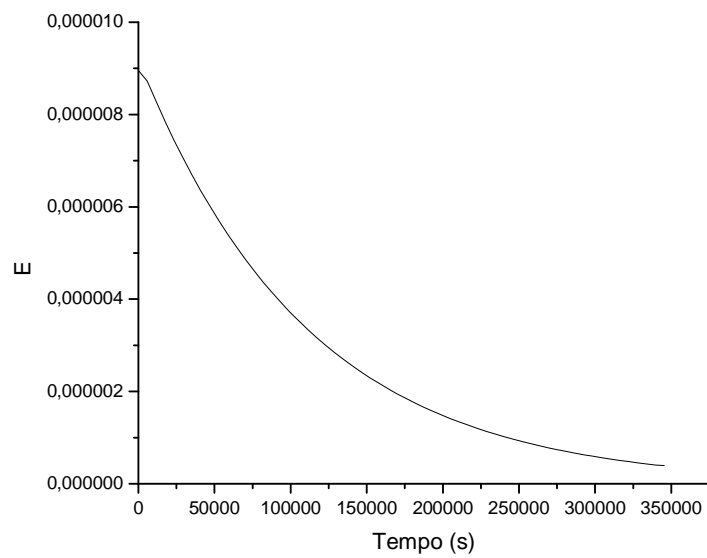


Figura 5.2. Curva E obtida em ensaio tipo degrau para TDH teórico de 24 h

A curva F apresentou comportamento característico do ensaio tipo degrau, sendo continuamente crescente, tendendo a formar um patamar ao final do experimento. A curva E, obtida derivando-se o ajuste sigmóide de Boltzmann da curva F, representou o comportamento do reator UASB como próximo de um reator de mistura completa. Nestes reatores, uma quantidade de traçador injetada na corrente de alimentação é rapidamente misturada em todo o sistema. Desta maneira, observa-se na saída do reator um contínuo decaimento da concentração do traçador.

O tempo de detenção hidráulica real, determinado a partir da curva DTR, foi de 26,1 horas para o TDH teórico de 24 horas. O fato de o TDH real observado ser maior do que o teórico pode ser devido a erros na aferição do volume útil do reator, ou de sua vazão. A determinação do volume líquido se deu por meio de três drenagens consecutivas do volume útil do reator já preenchido com a manta de lodo. A média desses volumes drenados forneceu o volume útil do reator. Quando se realiza o estudo do padrão de escoamento, o volume útil obtido é resultado de todo o volume líquido existente no reator e daquele que possa continuar presente entre os interstícios da manta de lodo e que não é retirado por meio de drenagem do líquido. De fato, o valor de volume útil determinado pelas drenagens consecutivas correspondeu a 88,4% do valor determinado durante o estudo do padrão de escoamento.

O emprego de modelos matemáticos uniparamétricos para a representação do escoamento no reator UASB foi realizado utilizando-se os modelos de N reatores de mistura completa em série e de dispersão longitudinal para tanques fechados.

O modelo de N reatores de mistura completa em série fornece uma idéia sobre o comportamento do reator se este fosse constituído por uma série de reatores de mistura

completa de mesmo volume. O parâmetro do modelo é o próprio número de reatores, representado por N.

O modelo de dispersão longitudinal, por sua vez, indica a magnitude do desvio de um escoamento do tipo pistonado. O parâmetro deste modelo é um adimensional denominado número de dispersão, representado por D/uL . Quanto mais próximo de zero está esse valor, mais próximo de um escoamento pistonado ideal está o reator em estudo. Por outro lado, quando esse parâmetro tende ao infinito, o escoamento se aproxima de uma mistura completa.

Os resultados obtidos para os dois modelos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados da determinação do padrão de escoamento hidrodinâmico

TDH teórico	N reatores em série (N)	Dispersão Longitudinal (D/uL)
24 h	1,43	0,35

O valor obtido para o modelo de N reatores em série mostra que o escoamento no reator UASB encontra-se próximo do escoamento de um reator de mistura completa.

A análise do parâmetro de dispersão longitudinal pode ser efetuada revisando-se a literatura correlata. Levenspiel (2000) apresenta diversas curvas de resposta de traçadores para vasos fechados e grandes desvios do escoamento pistonado ($D/uL > 0,01$). Tais curvas são apresentadas na Figura 5.3.

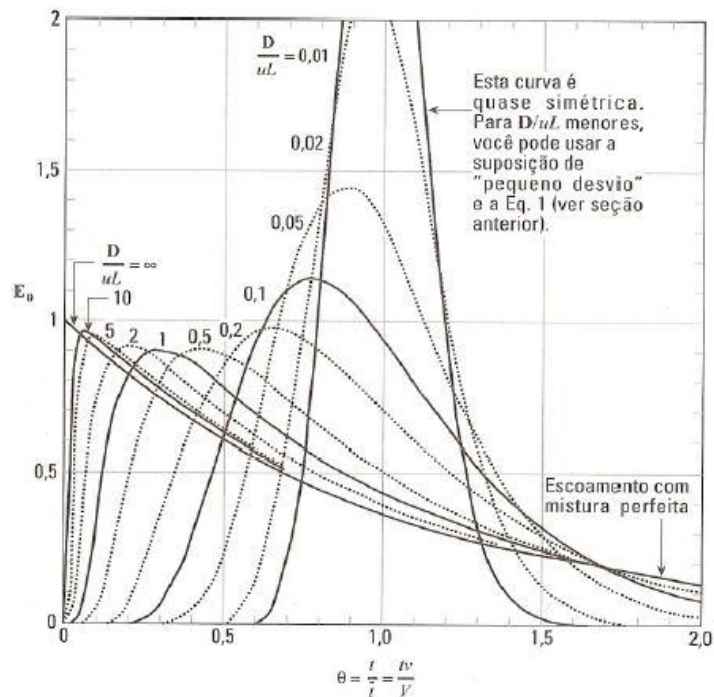


Figura 5.3. Curvas DTR para escoamento em tanques fechados (Levenspiel, 2000)

Para o valor obtido, de D/uL de 0,35, é possível verificar que o comportamento hidrodinâmico do reator encontra-se bastante distante de um escoamento pistonado ideal. A curva correspondente à faixa de dispersão obtida neste ensaio apresenta maior semelhança com o escoamento de um reator de mistura completa.

É importante efetuar a caracterização do padrão de escoamento do reator, uma vez que se trata de uma característica fundamental a se considerar quando for desejada uma comparação entre configurações distintas de reatores aplicados ao tratamento de uma determinada água residuária, uma vez que tal parâmetro afeta diretamente o desempenho do reator.

5.2 Etapa A

Nesta etapa de operação do reator UASB foi analisada a influência da concentração inicial de inóculo no comportamento do reator. Esta etapa foi constituída de 3 fases operacionais e teve a duração total de 185 dias. Os resultados obtidos são apresentados nos subitens seguintes.

5.2.1 *Fase Operacional I*

Nesta fase operacional o reator foi inoculado com 6,1 g STV l⁻¹ de lodo granular e alimentado com drenagem ácida adicionada de etanol como fonte externa de carbono, em uma relação [DQO]/[SO₄²⁻] de 0,67.

A Figura 5.4 apresenta o comportamento do pH na corrente afluyente e efluente durante os 45 dias de operação do reator durante esta fase.

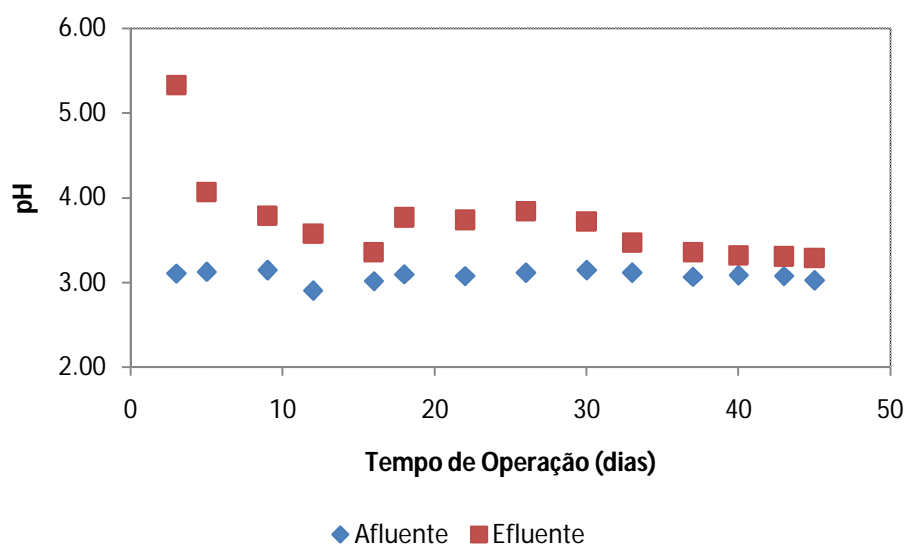


Figura 5.4. pH afluente e efluente - Fase I

Pode-se notar que, após certo período inicial, a partir do 16º dia de operação, o pH efluente apresentou patamar próximo de 3,75, sendo observada uma queda após o trigésimo dia de operação. No 45º dia o pH efluente encontrava-se em 3,29. Durante todo este período o pH afluente manteve-se em torno de 3,00. O ligeiro aumento do pH observado na corrente efluente durante toda a operação é um indicativo da redução biológica do sulfato que, ao ser realizada consome íons H^+ e gera alcalinidade no sistema.

O comportamento da DQO na corrente afluente e efluente, bem como a eficiência na remoção da DQO (em %) podem ser observados na Figura 5.5.

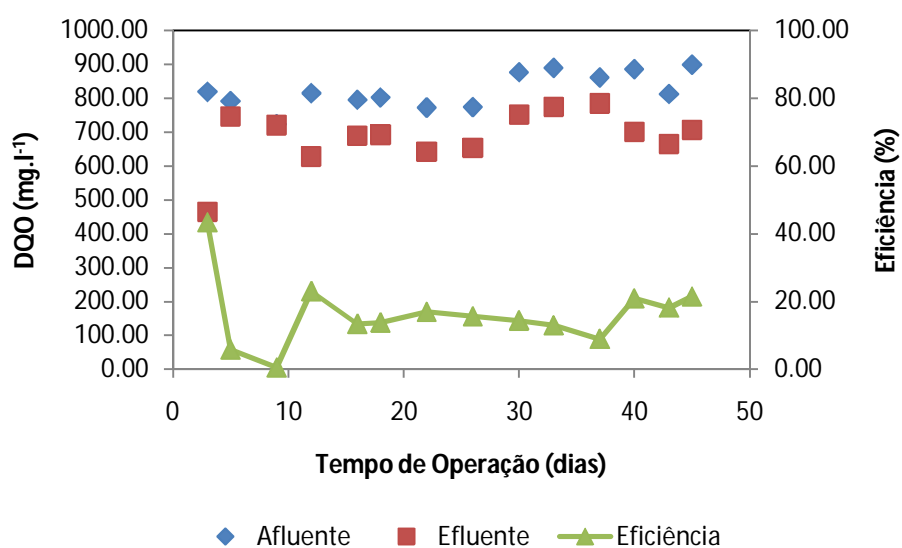


Figura 5.5. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase I

A remoção da DQO apresentou grande variação nos primeiros 12 dias de operação, comportamento esperado durante o período de partida de biorreatores. O sistema atingiu um patamar de estabilidade do 16º ao 33º dia de operação, período no qual a remoção de DQO manteve-se em média de 14,5%. Após este tempo, notou-se aumento da eficiência de remoção de DQO, que chegou a 20%. A baixa eficiência observada no sistema parece ser resultado da dificuldade de adaptação do lodo, originalmente neutrofílico, às condições ácidas impostas, visto que o mesmo inóculo, utilizado largamente no laboratório onde se desenvolve este projeto, apresenta alta capacidade de remoção de DQO em condições mais favoráveis, como pH neutro.

Foram também realizadas análises por cromatografia gasosa para a determinação de etanol e acetato presentes nas correntes afluente e efluente. Como esperado, o principal composto presente no afluente do reator foi o etanol, adicionado à alimentação, havendo também pequenas quantidades de ácido acético. Já na corrente efluente, observou-se a degradação de parte do etanol adicionado e a formação de ácido acético no sistema. Estes resultados encontram-se descritos nas Figuras 5.6 e 5.7.

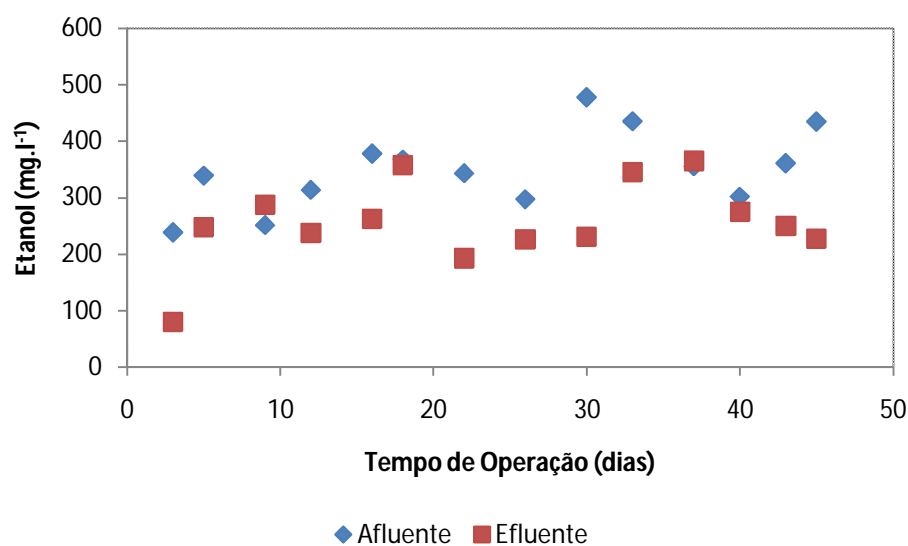


Figura 5.6. Etanol afluente e efluente - Fase I

Observou-se consumo do etanol no reator, sendo aferidas na corrente efluente concentrações de etanol inferiores à da corrente afluente, salvo por dois pontos do gráfico. É de se ressaltar a queda na remoção de etanol verificada após o trigésimo dia de operação, assim como o seu aumento após o 40º dia. Essas duas observações são também notadas no monitoramento da DQO, na Figura 5.5.

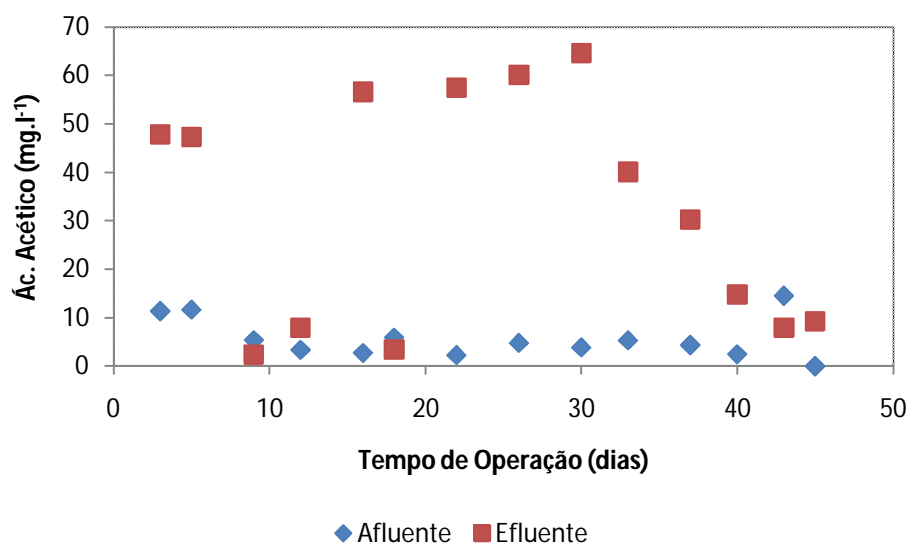


Figura 5.7. Ácido acético afluente e efluente - Fase I

Após certa instabilidade inicial, foram observadas produções de ácido acético da ordem de 60 mg l^{-1} , com um pico de $64,58 \text{ mg l}^{-1}$ no trigésimo dia, a partir do qual observou-se contínua queda, até o fim da operação.

A observação dos resultados obtidos no monitoramento das concentrações de etanol e ácido acético indica que o sistema apresentou instabilidade após 30 dias de operação, com redução do consumo de etanol e da produção de ácido acético.

Após este período, era visível a queda da atividade do lodo granular bem como mudanças em sua aparência. Os grânulos apresentavam-se esbranquiçados e com resíduos intersticiais, possivelmente pela excreção de biopolímeros pela comunidade bacteriana em fase de endogenia. A aparência do lodo pode ser verificada na Figura 5.8.



Figura 5.8. Aspecto do lodo granular após 45 dias de operação - Fase I

Problemas relacionados à estrutura do lodo granular de reatores UASB, quando submetidos a condições extremas, como o descrito no presente trabalho, são reportados na literatura. Kaksonen e Puhakka (2007) indicam a baixa taxa de granulação e rápida

desintegração dos grânulos como possíveis consequências da exposição do lodo a certas condições. De fato, Sipma *et al.* (1999) reportaram o surgimento de um lodo gelatinoso e um excesso de polímeros extracelulares envolvendo os grânulos de um reator UASB tratando água rica em sulfato em condições acidofílicas. Isso levou a colmatagem do leito de lodo e redução da qualidade de mistura no reator. Os autores atribuíram esse comportamento à alta concentração de sulfato aplicada, uma vez que outro reator, tomado como controle no experimento, que não era submetido a cargas de sulfato tão elevadas não apresentou tal comportamento. O efeito negativo do sulfato na granulação em reatores UASB também já fora reportado por Sam-Soon *et al* (1991).

A Figura 5.9 apresenta o comportamento da concentração de sulfato nas correntes afluyente e efluente ao reator.

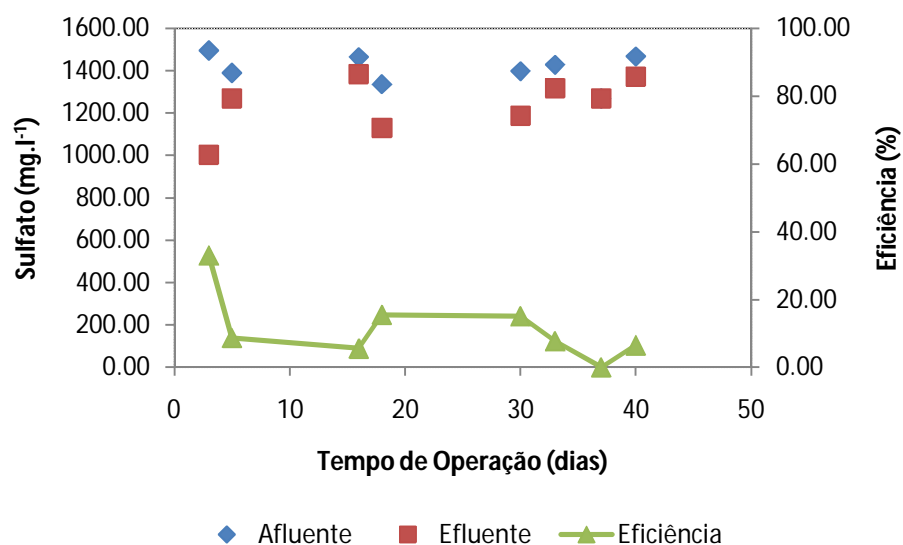


Figura 5.9. Sulfato afluyente, efluente e eficiência - Fase I

É de se notar a reduzida eficiência de remoção de sulfato nessa fase operacional. A média de eficiência verificada foi de 8,4%, o que corresponde a uma remoção média de 118,05 mg l⁻¹ de sulfato. Considerando-se redução completa de sulfato, seria esperado que

em função da DQO média oxidada (cerca de 150 mg l^{-1}), a redução de sulfato estivesse próxima de 220 mg l^{-1} . Entretanto, os resultados das análises cromatográficas revelam a presença de ácido acético na corrente efluente, indicativo da redução incompleta do sulfato e que, portanto, resultaram em uma quantidade de sulfato reduzida abaixo do valor teórico esperado.

O sulfeto gerado pela redução biológica do sulfato foi monitorado na fase líquida.

A Figura 5.10 apresenta as concentrações de sulfeto no afluente e no efluente do reator.

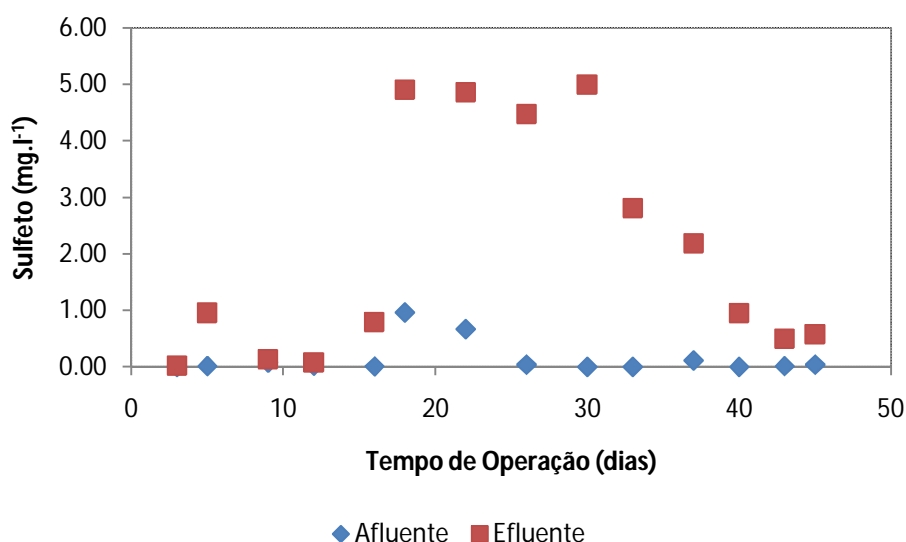


Figura 5.10. Sulfeto afluente e efluente - Fase I

Pode-se observar que a presença de sulfeto no afluente é praticamente nula, exceto pelo pico ocasional observado entre os dias 16 e 18. No efluente observou-se progressivo aumento na concentração de sulfeto até o 18º dia, quando o reator atingiu um patamar de 5 mg l^{-1} . O reator manteve este comportamento até o 30º dia, quando a produção de sulfeto começou a decair continuamente, até o fim da operação, outro indicativo da instabilidade do sistema após esse período.

É interessante notar a correlação entre a Figura 5.7, que apresenta a produção de ácido acético, e a Figura 5.10, que apresenta a produção de sulfeto. Em ambas as figuras observa-se aumento de produção após o 16º dia de operação e a estabilização em um patamar até o 30º dia, a partir do qual a produção decai continuamente. Queda que também é acompanhada pelo pH efluente, como pode ser observada na Figura 5.4. Estes desempenhos reforçam que a reação predominante no sistema é a oxidação incompleta do etanol a acetato, concomitantemente à redução do sulfato a sulfeto, conforme demonstra a equação 5.1.



Esta via de redução de sulfato é freqüentemente citada na literatura. Enquanto algumas espécies de bactérias redutoras de sulfato (BRS) são capazes de realizar a oxidação completa das moléculas orgânicas a CO₂, outras oxidam os compostos até acetato, e algumas utilizam o próprio acetato. Embora as BRS que realizam a oxidação incompleta são mais robustas e mais estudadas, a sua presença em reatores tem a desvantagem de gerar um subproduto orgânico (Nagpal *et al.*, 2000a). Por este motivo, Liamleam e Annachhatre (2007) apontam a oxidação incompleta a acetato como um grande revés para os reatores de redução de sulfato, pois um subproduto orgânico implica em DQO residual.

Lens *et al.* (2002) relatam presença de acetato em efluentes de reatores redutores de sulfato alimentados com H₂/CO₂, etanol, metanol ou ácidos graxos voláteis.

Kaksonen *et al.* (2003a) estudaram a cinética de oxidação de etanol e acetato em experimentos em batelada. Observou-se acúmulo de acetato durante os ensaios, indicando que a oxidação deste composto ocorreu de maneira muito mais lenta que a oxidação do

etanol, sendo esta a etapa limitante do processo. Tais indícios foram confirmados, no mesmo experimento, pela mensuração das constantes cinéticas.

De maneira semelhante, em estudo de modelação matemática para obtenção de parâmetros cinéticos de BRS crescendo em condições acidofílicas e com etanol como substrato, Nagpal *et al.* (2000b) verificaram somente a conversão parcial a acetato, não sendo observada produção significativa de dióxido de carbono.

Em experimentos em biorreatores para o tratamento de drenagem ácida de minas, a oxidação incompleta do etanol também é reportada, como em Kolmert e Johnson (2001) e Christensen *et al.* (1996). Lens *et al.* (2002) sugerem que futuras pesquisas precisam ser orientadas para o entendimento dos motivos pelos quais as BRS oxidadoras completas não se desenvolvem facilmente nestes reatores.

Considerando a relação estequiométrica entre a remoção de sulfato e a produção de sulfeto, que pode ser verificada na Equação 5.1, para a média de 118,05 mg l⁻¹ de sulfato removido, seria esperada uma concentração de sulfeto de cerca de 39 mg l⁻¹, valor muito além do aferido. Esse comportamento pode ser em parte explicado pela perda de sulfeto para a fase gasosa, que é favorecida pelo baixo pH com que se trabalha. No equilíbrio das espécies do sulfeto, os íons sulfeto existem em três diferentes formas: S²⁻, HS⁻ e H₂S. As constantes de equilíbrio a 25° C para o HS⁻ e o H₂S são 1,3.10⁻¹³ e 10⁻⁷, respectivamente, o que mostra que em torno do pH neutro a distribuição do H₂S se altera de maneira significativa (Hickey *et al.*, 1991). Portanto, para o pH abaixo de 4,00, quase todo o sulfeto encontra-se na forma não dissociada, (H₂S), que pode ser perdido para a fase gasosa.

A primeira fase de operação do reator UASB foi finalizada após 45 dias. No final deste período realizou-se um perfil espacial das concentrações de sulfato e sulfeto ao longo do reator. Os resultados destas análises encontram-se descritos na Figura 5.11.

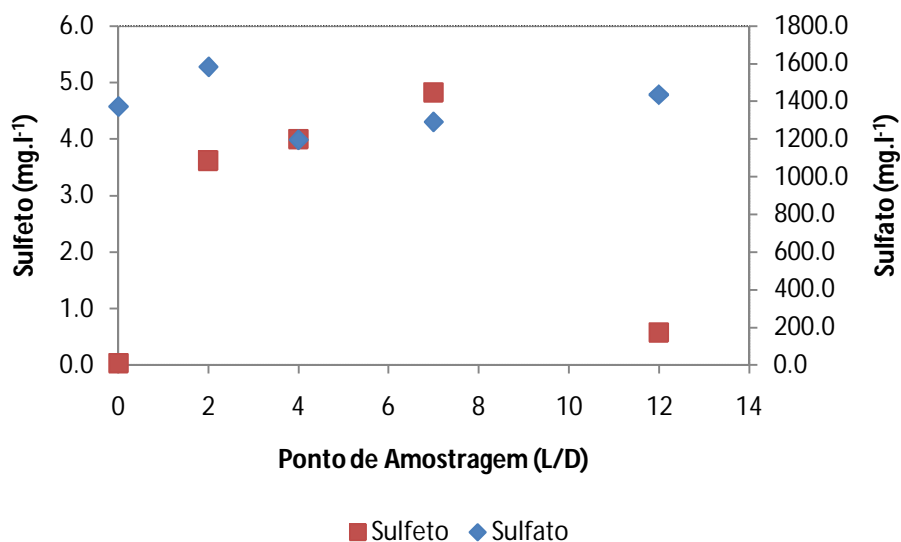


Figura 5.11. Perfil espacial: Sulfato e Sulfeto - Fase I

No presente perfil, os pontos referentes a L/D de 0 e 12 representam o afluente e o efluente do reator, respectivamente. As três válvulas de amostragem presentes no corpo do reator correspondem a L/D de 2, 4 e 7.

A partir do perfil, observa-se um aumento contínuo de sulfeto ao longo do reator, sendo verificada uma queda abrupta da concentração deste no efluente. Esta queda é provavelmente resultado da perda do sulfeto para a fase gasosa ou ainda, por uma re-oxidação do mesmo devido à possível presença de uma pequena quantidade de oxigênio que poderia ter sido permeada através da mangueira de silicone acoplada à saída do reator.

É interessante ressaltar que, durante esta primeira fase de operação, a manta de lodo, ocupando 18,6% do volume total do reator, alcançava uma altura ligeiramente acima da primeira válvula de amostragem, correspondente a L/D de 2, o que justifica a maior

produção de sulfeto entre os pontos L/D de 0 e 2, quando comparado aos outros trechos do reator.

A concentração de sulfato apresentou pequeno aumento, se forem comparados os valores afluente e efluente. É visível a queda de sua concentração do ponto de L/D de 2 para L/D de 4, nos quais também se verifica a geração de sulfeto, embora após estes pontos perceba-se contínuo aumento da concentração de sulfato. É possível que o aumento da concentração de sulfato seja resultado da re-oxidação de sulfeto que possa ter ocorrido no reator, como descrito anteriormente.

Os resultados observados no perfil indicam que a maior atividade sulfetogênica encontrava-se até a segunda válvula de amostragem, um pouco distante apenas do final da manta de lodo. Estas observações contradizem os resultados obtidos durante o estudo hidrodinâmico, que indicou um regime de escoamento próximo de uma mistura ideal. No entanto, o perfil espacial obtido é característico de um reator de fluxo próximo ao pistonado.

Realizou-se uma análise gravimétrica da manta de lodo com o objetivo de se verificar a concentração celular no reator ao final desta fase de operação. Observou-se que o lodo granular presente no reator apresentava 56,18 g STV l⁻¹. Considerando o mesmo volume de manta de lodo que foi inoculado, é possível obter a concentração celular total no reator, 8,76 g STV por litro de volume total do reator. Embora esse valor represente um aumento considerável na concentração celular no reator desde o início da operação, a análise deste valor requer algumas ressalvas. Levando em consideração a grande quantidade de material polimérico na manta de lodo, é de se esperar que a massa de sólidos totais voláteis mensurada não possua relação tão direta com a quantidade de

células de fato presentes no reator. De fato, o crescimento celular indicado pela medida de sólidos totais voláteis não condiz com a eficiência verificada no reator.

Considerando o desempenho apresentado pelo reator UASB e os resultados obtidos no perfil espacial, optou-se por iniciar uma nova fase de operação com maior concentração de inóculo dentro do reator, com o objetivo de aumentar a zona de redução de sulfato.

5.2.2 Fase Operacional II

Durante esta fase, utilizou-se o dobro da massa de inóculo utilizada anteriormente, resultando em uma concentração de 12,2 g de STV l⁻¹ no reator. Nesta segunda operação foram mantidos o tempo de detenção hidráulica de 24 horas e a relação [DQO]/[SO₄²⁻] de 0,67 na alimentação. O reator foi alimentado com drenagem adicionada de etanol.

A Figura 5.12 ilustra o comportamento do pH nas correntes afluyente e efluente do reator durante a Fase II.

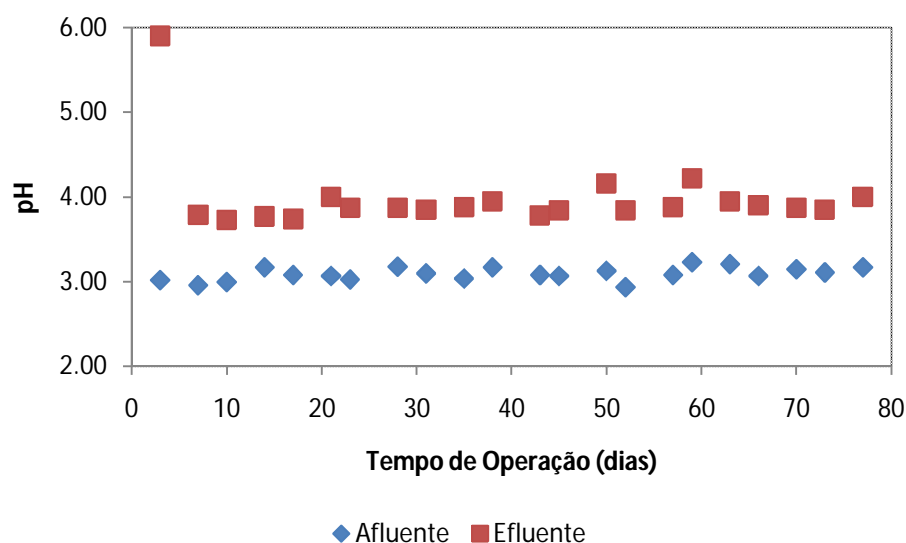


Figura 5.12. pH afluyente e efluente - Fase II

Observa-se que o pH manteve um comportamento estável durante esta operação, verificando-se pH de cerca de 3,00 na corrente afluyente e uma média de 4,00 na corrente efluente. Diferentemente da Fase I, o aumento da concentração celular promoveu uma estabilidade no pH efluente, sem a presença de locais de queda abrupta de pH. O comportamento da DQO durante esta operação do reator é apresentado na Figura 5.13.

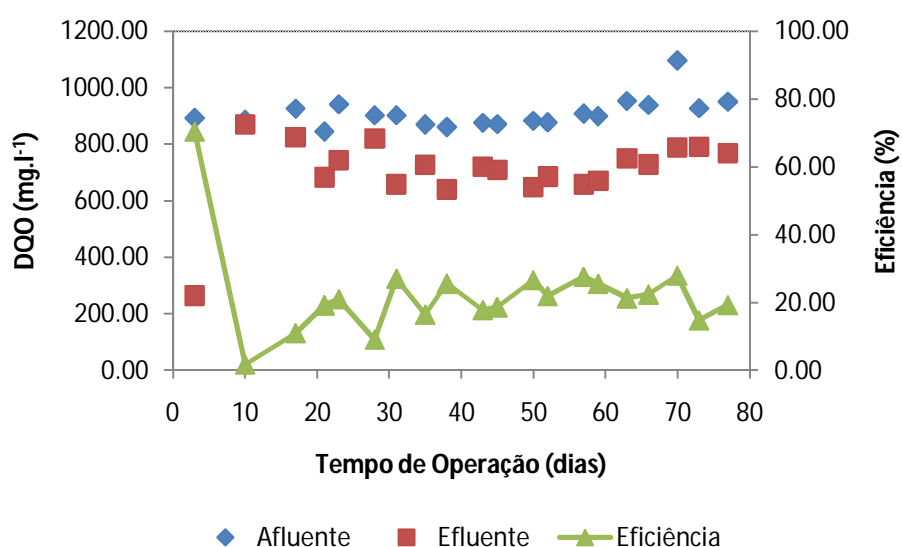


Figura 5.13. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase II

Verificou-se, nesta segunda fase de operação, um comportamento mais estável em termos de remoção de DQO. Observa-se que, a partir do 31º dia de operação, o reator manteve uma eficiência média de remoção de DQO de 22,3%. Aparentemente, a maior quantidade de inóculo aumentou a resistência dos microrganismos às condições impostas, o que permitiu que o sistema se mantivesse estável durante toda a operação. A observação dos grânulos nesta fase indicou que ocorreu uma estratificação na manta, com grânulos esbranquiçados e com maior excreção de polímeros na base do reator e grânulos mais conservados nas porções superiores da manta, que parecem ter sido os responsáveis por

manter a eficiência durante a operação. Uma fotografia da manta de lodo nesta fase de operação é apresentada na Figura 5.14.



Figura 5.14. Aparência do logo granular na Fase II

O desempenho do reator quanto à degradação do etanol adicionado e a formação de ácidos voláteis é apresentado nas Figuras 5.15 e 5.16.

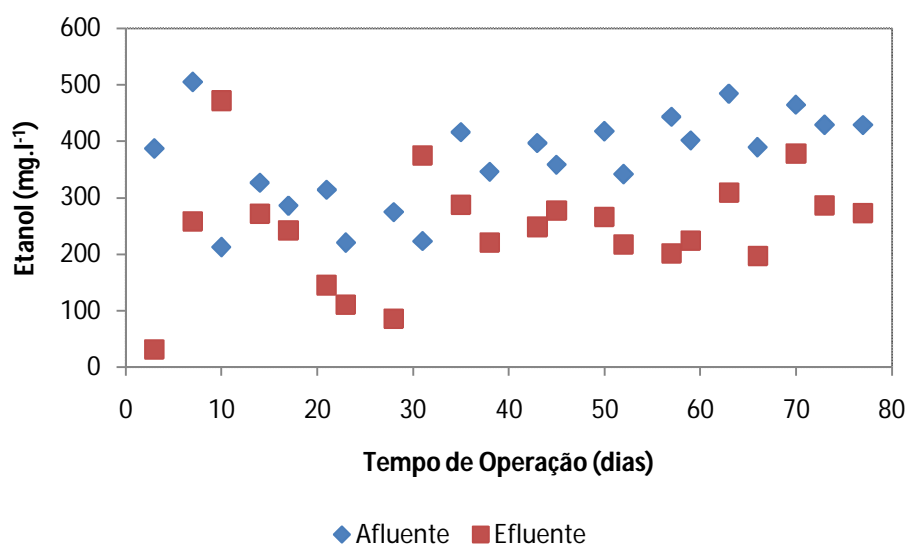


Figura 5.15. Etanol afluente e efluente - Fase II

Após certa instabilidade inicial, e notados dois pontos nos quais a concentração efluente de etanol é superior à afluente, o reator parece ter se estabilizado após o 31º dia de operação, apresentando uma eficiência média de remoção de etanol de 36,3%.

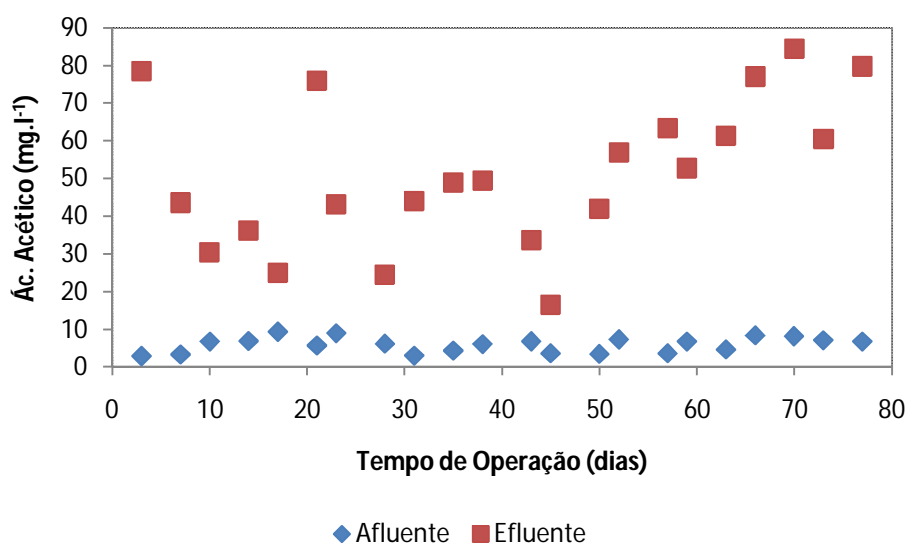


Figura 5.16. Ácido Acético afluente e efluente - Fase II

A produção de ácido acético não se mostrou muito estável, alternando picos elevados e baixas produções nos primeiros 45 dias de operação. Após este período, é

notada uma produção crescente do ácido, chegando a atingir 84,4 mg l⁻¹. Entretanto, nota-se que, assim como os outros parâmetros, após o 30º dia o reator iniciou uma fase de maior estabilidade.

O comportamento observado no monitoramento dos álcoois e ácidos voláteis sugere, como na primeira fase de operação, que a redução do sulfato ocorre por meio da oxidação incompleta do etanol a acetato, como demonstrado na Equação 5.1.

Analisando-se tal equação química, nota-se que, para se reduzir todo o sulfato presente na corrente afluyente caso apenas a oxidação incompleta estivesse presente, seria necessária a adição de etanol de forma que a relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ estivesse próxima a 2. Ou seja, o etanol que foi adicionado na alimentação do reator seria insuficiente para a redução de todo o sulfato. De fato, ele seria suficiente para a remoção de apenas um terço do sulfato presente, caso toda a redução de sulfato que ocorra no reator proceda conforme a Equação 5.1.

Como nem mesmo todo o etanol foi utilizado, espera-se que a remoção de sulfato seja ainda inferior aos 30% sugeridos pela estequiometria da reação.

A Figura 5.17 ilustra os resultados do monitoramento do sulfato no reator UASB na Fase II.

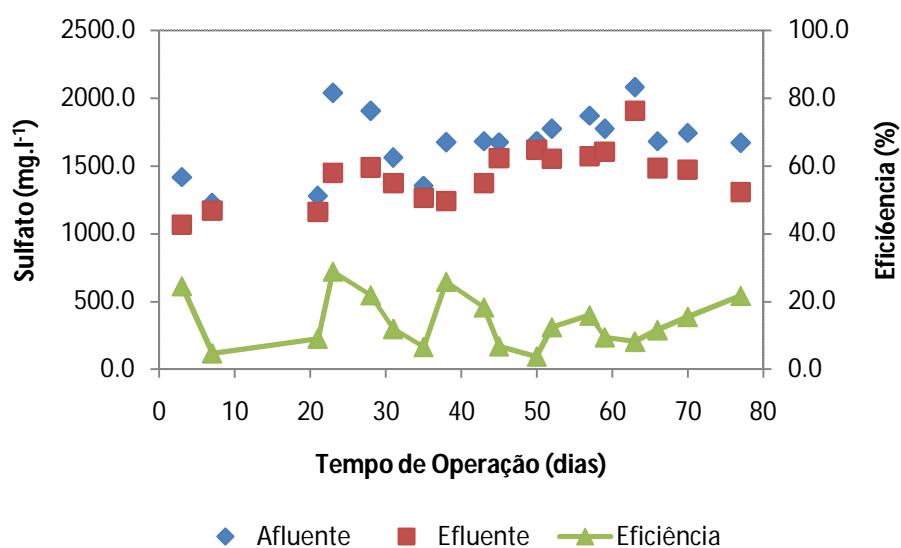


Figura 5.17. Sulfato afluente, efluente e eficiência - Fase II

Durante a segunda fase de operação, o reator apresentou grande variação em termos de remoção de sulfato. A partir do 31º dia de operação, o reator atingiu uma eficiência média de remoção de sulfato de 13,0%, representando uma remoção média de 221,89 mg l⁻¹ de sulfato. Esta porcentagem de remoção ficou bastante abaixo do esperado mesmo se considerado apenas redução incompleta do sulfato.

A Figura 5.18 apresenta as concentrações de sulfeto no afluente e no efluente do reator.

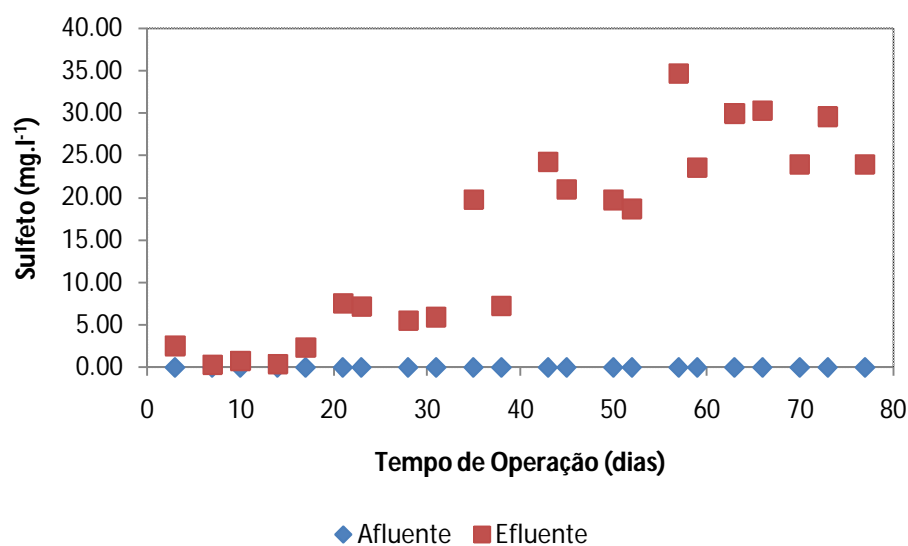


Figura 5.18. Sulfeto afluente e efluente - Fase II

De maneira semelhante ao observado nos gráficos anteriores, a produção de sulfeto tornou-se mais significativa após o 30º dia de operação, quando o reator parece ter se tornado estável. Segundo a redução de sulfato observada na Figura 5.17, se for considerada a Equação 5.1, é de se esperar uma concentração de sulfeto de aproximadamente 73,0 mg l⁻¹. Da mesma forma que o discutido para a primeira fase de operação, a concentração de sulfeto aferida encontra-se aquém do esperado devido a perda do sulfeto para a fase gasosa em função do baixo pH e da dificuldade de se medir este composto na fase gasosa.

Após os 77 dias de operação realizou-se um perfil espacial do reator UASB. Os resultados encontram-se dispostos nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21.

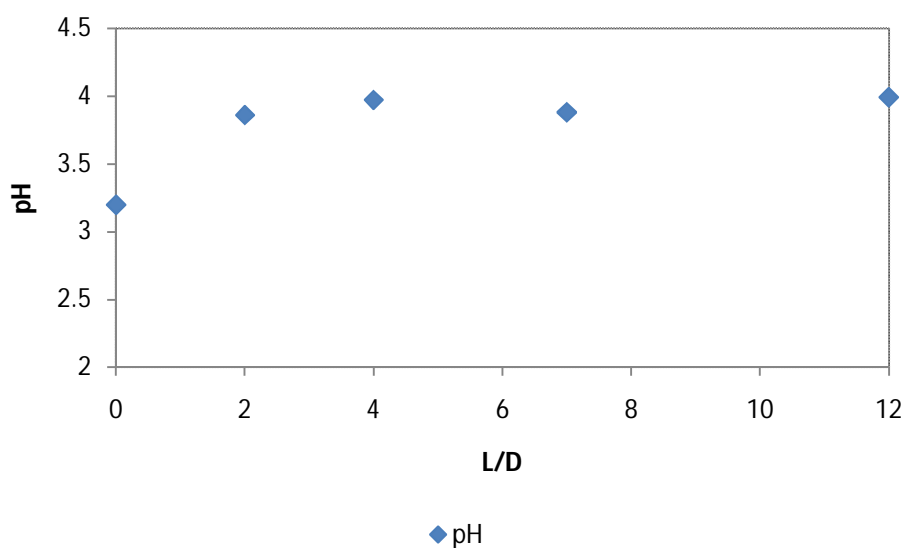


Figura 5.19. Perfil espacial: pH - Fase II

Para este perfil espacial, os referentes a L/D de 0 e de 12 representam o afluente e o efluente do reator, respectivamente. Os demais pontos experimentais referem-se às três válvulas de amostragem presentes no corpo do reator. Nesta segunda fase de operação, a manta de lodo, ocupando 37,1% do volume total do reator, se estendia até a segunda válvula de amostragem, em L/D de 4.

Observa-se que a elevação do pH ocorreu principalmente até L/D de 4, justamente onde se encontrava a manta de lodo granular. Após este ponto o pH apresentou pequena variação, resultando em um pH efluente de 4,0.

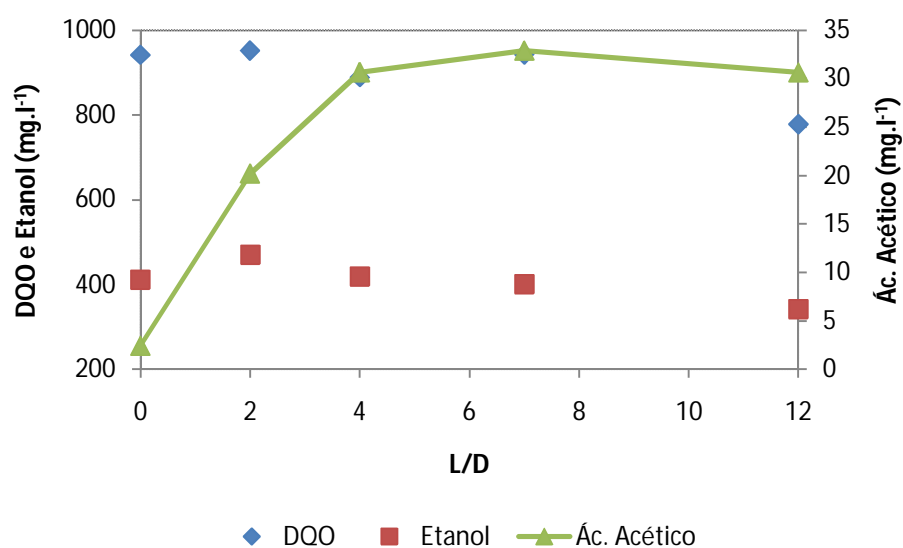


Figura 5.20. Perfil espacial: DQO, Etanol e Ácido acético - Fase II

Analisando-se a Figura 5.20, nota-se que a remoção de DQO deu-se de maneira irregular ao longo do reator, sendo que a maior parte do consumo de ocorreu entre L/D de 7 e L/D de 12. O perfil espacial de etanol apresentou estreita correlação com o perfil observado de DQO. Assim como um ligeiro aumento de concentração entre os dois primeiros pontos do gráfico, a queda mais expressiva da concentração de etanol também ocorre entre L/D de 7 e 12.

O comportamento do ácido acético entre L/D de 0 e 2, não apresentou correlação direta ao comportamento do etanol. Neste trecho, a concentração de ácido acético apresenta significativo aumento, embora não se verifique o consumo de etanol, como é esperado segundo a oxidação incompleta de etanol. Só entre L/D de 2 e 7 é que se observa a produção de ácido acético concomitantemente ao consumo de etanol. A produção mais acentuada de ácido acético entre os pontos L/D de 0 e 4, entretanto, corresponde ao esperado segundo à configuração do reator, uma vez que é justamente neste trecho que se encontra a manta de lodo. Após estes pontos, a concentração do composto sofre variações menos acentuadas.

O comportamento espacial dos compostos de enxofre é apresentado na Figura 5.21.

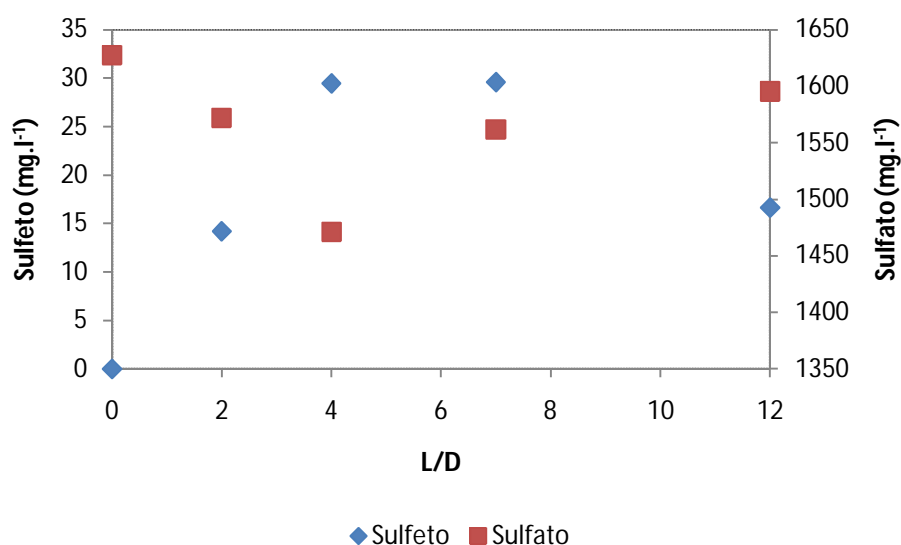


Figura 5.21. Perfil espacial: Sulfato e sulfeto - Fase II

É possível observar que o aumento da concentração de sulfeto ocorreu entre os pontos referentes a L/D de 0 e 4, justamente onde se encontrava a manta de lodo. O sulfeto manteve-se na mesma concentração entre L/D 4 e 7, decaindo no efluente, provavelmente por perda para a fase gasosa ou por reoxidação.

O comportamento do sulfato manteve correlação ao do sulfeto entre os pontos correspondentes a L/D de 0 e 4, decaindo continuamente nesta porção do reator. Contudo, entre L/D de 4 e 7 não houve correlação clara, uma vez que a concentração de sulfeto manteve-se inalterada enquanto aferiu-se aumento da concentração de sulfato. Observou-se também aumento do sulfato na corrente efluente, concomitantemente com uma queda na concentração de sulfeto. Isso pode indicar a ocorrência de re-oxidação do sulfeto no interior do reator, possivelmente devido à presença de pequena quantidade de oxigênio que possa ter permeado a mangueira de silicone acoplada à saída do reator.

As análises de monitoramento e o perfil espacial dessa segunda fase confirmam que o aumento da concentração inicial de inóculo melhorou a atividade sulfetogênica do reator UASB, com maiores produções de sulfeto e melhor utilização da DQO.

Realizou-se uma análise gravimétrica do lodo presente no reator com o objetivo de se verificar a concentração celular ao final desta segunda fase de operação. Quantificou-se uma concentração total de 15,5 g STV por volume total do reator. Esse valor representa um aumento da concentração, se comparado ao valor do início desta fase de operação. Contudo, é de se ressaltar a interferência de outros materiais orgânicos não celulares quando se faz a relação entre esse valor de sólidos aferido e a concentração de células no reator.

5.2.3 Fase Operacional III

Nesta fase de operação, o reator foi inoculado com 18,3 g STV l⁻¹ de lodo granular (o triplo da Fase I). A operação foi conduzida sob um tempo de detenção hidráulica de 24 horas e a alimentação constituída de drenagem ácida suplementada com etanol segundo uma relação [DQO]/[SO₄²⁻] de 0,67.

Esta fase teve a duração de 62 dias. Pode ser observado, na Figura 5.22, o comportamento do pH nas correntes de entrada e saída do reator, nesta fase de operação.

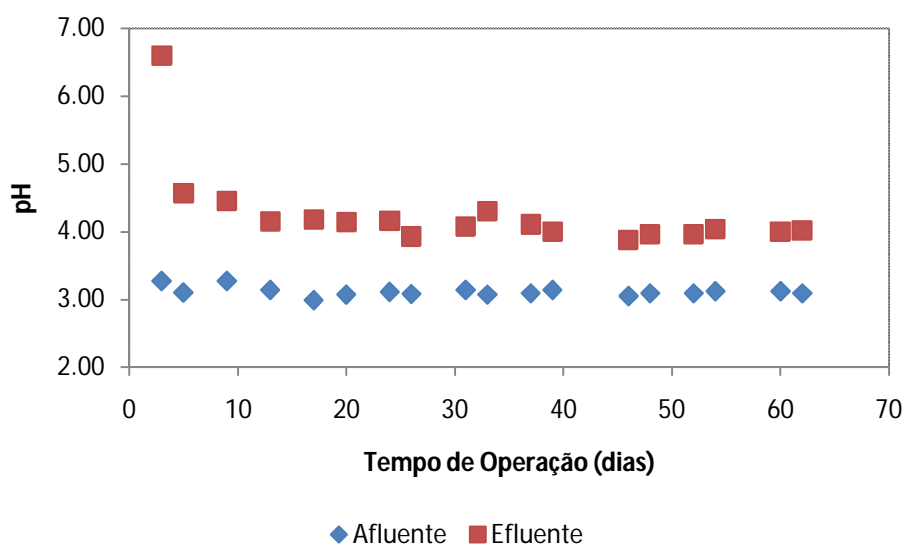


Figura 5.22. pH afluente e efluente - Fase III

O reator apresentou, quanto ao pH, comportamento semelhante ao da segunda fase, com o valor médio afluente estável em 3,1 e o efluente também estável, em um valor médio de 4,0, após o período de adaptação dos primeiros dias de operação. A elevação do pH é um indicativo da ocorrência da redução biológica de sulfato no interior do reator, uma vez que o processo produz alcalinidade.

O comportamento da DQO durante esta fase de operação do reator é apresentado na Figura 5.23.

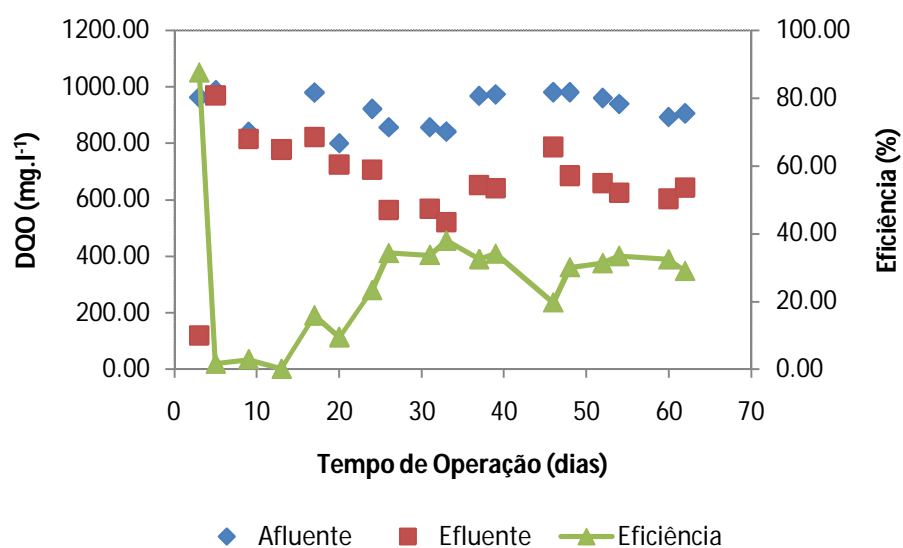


Figura 5.23. DQO afluente, efluente e eficiência - Fase III

Como discutido anteriormente, nota-se que, após um período inicial de adaptação (cerca de 25 dias), o reator atinge um patamar estável de remoção de DQO, em uma média de 32,9%, resultado superior ao obtido durante as Fases I e II de operação, na Etapa A. A utilização de um volume de lodo que ocupava mais da metade do volume útil do reator contribuiu para uma grande melhora na eficiência da remoção de DQO. Esse volume da manta de lodo aproximou o reator UASB de um reator de leito fixo e, em função do seu pequeno diâmetro, de um fluxo que se aproximou do fluxo pistonado. Portanto, era de se esperar que a biomassa, agora com condições de se estratificar ao longo do leito, conseguisse utilizar melhor a fonte de elétrons disponível, principalmente nas porções mais distantes da entrada do reator.

O desempenho do reator quanto à degradação do etanol adicionado e a formação de ácido acético é apresentado nas Figuras 5.24 e 5.25, respectivamente.

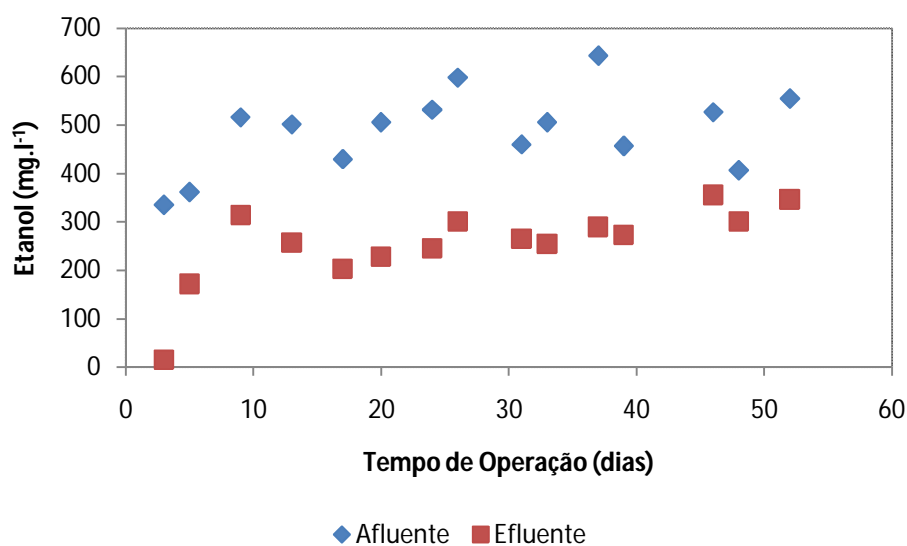


Figura 5.24. Etanol afluente e efluente - Fase III

O reator apresentou comportamento estável em termos de remoção de etanol nesta fase operacional, com uma eficiência média de 48,5%.

Com relação ao ácido acético, observou-se elevada produção deste durante os primeiros dias de operação, que foi reduzida e se estabilizou a partir do vigésimo sexto dia, permanecendo em um patamar médio de 16,5 mg l⁻¹ até o fim desta etapa de operação.

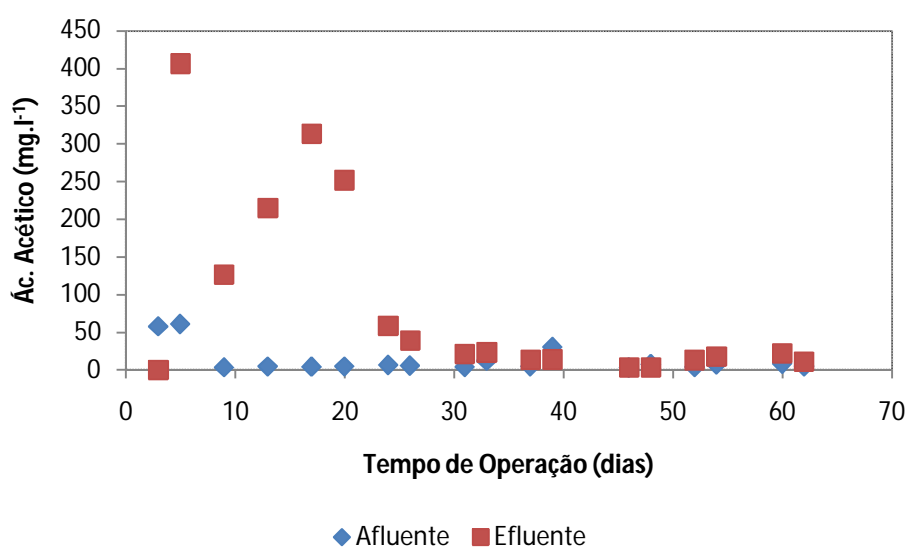
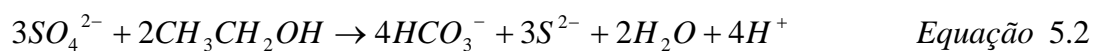


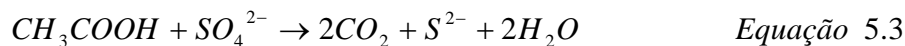
Figura 5.25. Ácido acético afluente e efluente - Fase III

É importante ressaltar que a elevada produção de ácido acético no início desta operação corresponde ao período em que se verificou uma reduzida eficiência de remoção de DQO, como pode ser observado na Figura 5.23

O comportamento observado no monitoramento do etanol e do ácido acético sugere que no início desta fase de operação a redução de sulfato ocorreu predominantemente pela oxidação incompleta do etanol a ácido acético, como já apresentado na Equação 5.1. A redução de sulfato por essa via, além de resultar em um residual de matéria orgânica na corrente efluente, não gera alcalinidade. Dessa maneira, a sua ocorrência no tratamento de drenagem ácida é indesejada, pois não contribui em aumento do pH da solução, afetando negativamente a precipitação de metais. Além disso, a quantidade de etanol necessária para reduzir o sulfato é três vezes maior do que se ocorresse a oxidação completa desse composto, que é apresentada na Equação 5.2.



As Figuras 5.24 e 5.25 mostram, contudo, que após o 26º dia de operação a concentração de ácido acético na corrente efluente reduz consideravelmente, enquanto o consumo de etanol é mantido, o que eleva consideravelmente a eficiência de remoção de DQO do sistema (Figura 5.21). Esses resultados podem indicar que no restante desta fase operacional a redução de sulfato ocorreu predominantemente pela via de oxidação completa do etanol (Equação 5.2). Para tanto, sugere-se que só após os 26 primeiros dias de operação, foi estabelecida no reator uma comunidade bacteriana capaz de utilizar o acetato produzido pelas oxidadoras incompletas na redução do sulfato (Equação 5.3).



Esta constatação vai de encontro aos resultados obtidos por outros autores. Lens *et al.*(2002), em revisão acerca da redução de sulfato em biorreatores, relatam que as BRS que consomem acetato não se desenvolvem nos sistemas de redução de sulfato de alta-taxa alimentados com hidrogênio e gás carbônico, etanol, metanol ou ácidos voláteis. De fato, Kolmert e Johnson (2001) investigaram o uso de 3 populações de BRS para a remediação de drenagem ácida e nenhuma foi capaz de oxidar os substratos testados (misturas de etanol, ácido lático e glicerol) até CO₂.

A Figura 5.26 ilustra os resultados do monitoramento do sulfato no reator UASB durante esta terceira fase de operação.

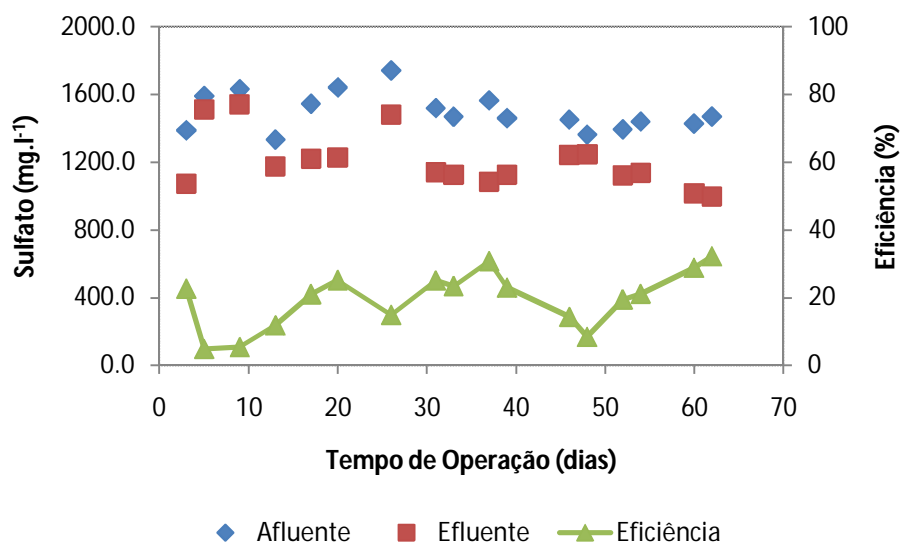


Figura 5.26. Sulfato afluente, efluente e eficiência - Fase III

Embora o reator tenha apresentado, nesta fase de operação, baixa eficiência de remoção de sulfato, esta foi significativamente maior que as verificadas nas etapas anteriores. Após um período inicial de baixa remoção de sulfato, o reator parece se estabilizar em um patamar entre os dias 30 e 40 de operação. Após uma notada decaída no

46º dia, o reator apresentou recuperação e voltou a atingir uma eficiência média de remoção de sulfato de 25,4% até o final desta operação.

A produção de sulfeto no reator UASB durante a Fase III pode ser verificada na Figura 5.27.

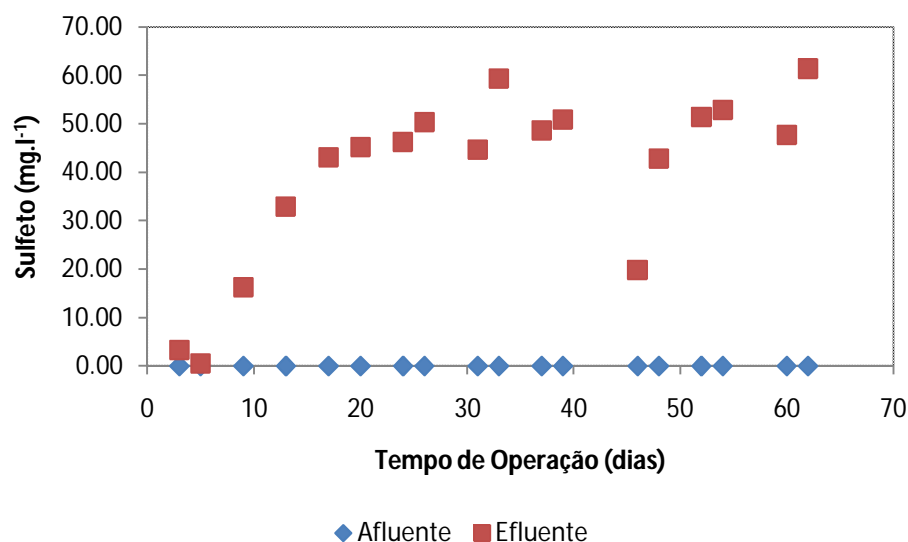


Figura 5.27. Sulfeto afluente e efluente - Fase III

Observa-se a ausência de sulfeto no afluente do reator, assim como o contínuo crescimento da concentração efluente até o vigésimo dia de operação, a partir do qual a geração de sulfeto parece se estabilizar em um valor médio 50,1 mg l⁻¹.

Os dados obtidos durante o monitoramento do reator em seu período de estabilidade podem ser usados para efetuar balanços de massa relativos à redução biológica de sulfato.

Para a terceira fase de operação do reator UASB será considerado o período entre os dias de operação 26 e 62, no qual o reator apresentou-se comportamento mais estável. A Tabela 5.2 apresenta os valores médios de monitoramento obtidos nesse período.

Tabela 5.2 - Ácido acético, sulfato e DQO - Fase III		
Ác Acético [Ef – Af] (mg l ⁻¹)	Sulfato Removido (mg l ⁻¹)	DQO Removida (mg l ⁻¹)
9,01	337,6	300,9

Essa quantidade de DQO removida, caso fosse resultado da oxidação completa do etanol a CO₂ seria suficiente para reduzir 451,4 mg l⁻¹ de sulfato. Entretanto, verificou-se a remoção de apenas 337,6 mg l⁻¹ desse composto. Espera-se, portanto, que parte da matéria orgânica removida tenha sido utilizada em outros processos. Dentre as possibilidades para o consumo desta matéria orgânica estão a presença de bactérias fermentativas no reator, que oxidariam parcialmente a matéria orgânica, e a presença de bactérias capazes de utilizar íons metálicos como receptores de elétrons. Lovley *et al.* (1993) relatam a atividade de bactérias redutoras de sulfato capazes de exercer essa função, reduzindo ferro e urânio, dois componentes presentes na drenagem ácida estudada. A ação destes dois grupos microbianos no reator resultaria em competição pela matéria orgânica existente, reduzindo os elétrons disponíveis para a redução do íon sulfato.

É também possível que parte da DQO tenha sido consumida na redução de sulfato com oxidação incompleta do etanol. O monitoramento revelou um aumento médio na concentração de ácido acético de 9,01 mg l⁻¹. Caso a remoção de DQO verificada ocorresse com oxidação incompleta do etanol, o aumento na concentração de ácido acético esperado seria de 564,2 mg l⁻¹, muito além do aferido. Logo, é possível que as duas vias de utilização do etanol estivessem presentes, com predominância da via completa, visto a baixa concentração de ácido acético observada.

De acordo com a estequiometria das Equações 5.1 e 5.2, para a concentração de ácido acético de 9,01 mg l⁻¹, têm-se um consumo de 7,2 mg l⁻¹ de sulfato e 4,8 mg l⁻¹ de

DQO. Trata-se de apenas 2,1% do total de sulfato removido e 1,6% da DQO. Caso o restante do sulfato removido, 330,4 mg l⁻¹, tenha sido reduzido pela via biológica associada à oxidação completa do etanol, esta via metabólica seria responsável pela remoção de 220,27 mg l⁻¹ de DQO. Para o fechamento do balanço, restam 75,83 mg l⁻¹ de DQO que foi removida (25,3% do total), mas não utilizadas na redução de sulfato. Este resultado reforça a possibilidade de outros processos que consomem matéria orgânica estarem presentes no reator, como citado anteriormente.

Ao final da operação foi realizado um perfil espacial das concentrações de pH, sulfato, sulfeto e DQO, e ácido acético ao longo do reator. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.28, 5.29, e 5.23.

Nestes ensaios, os pontos referentes a L/D de 0 e 12 representam o afluente e o efluente do reator, respectivamente. Os demais pontos de amostragem se referem às três válvulas de amostragem presentes no corpo do reator. Na terceira fase de operação a manta de lodo compreendia cerca de 30 cm de altura, alcançando a região entre L/D de 4 e 7.

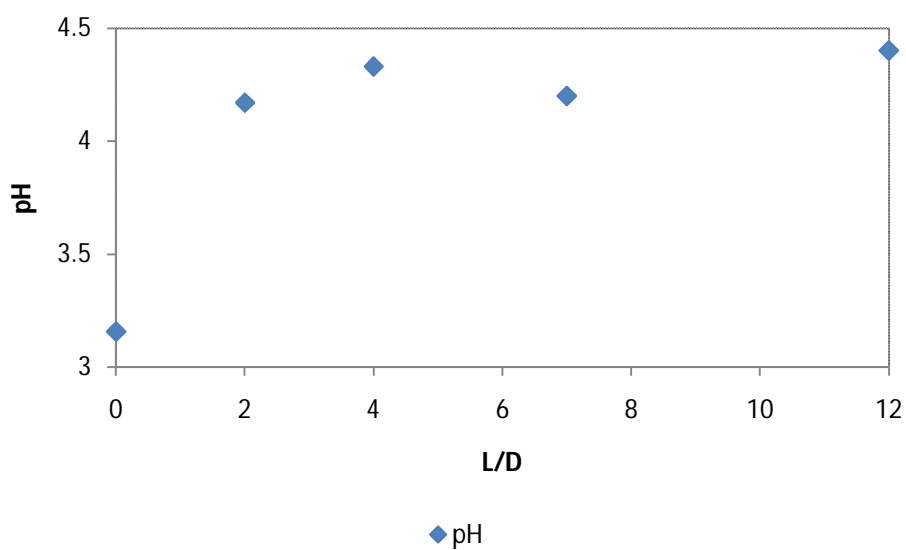


Figura 5.28. Perfil Espacial: pH - Fase III

Observa-se que a elevação do pH ocorre logo no primeiro ponto de amostragem no corpo do reator, mantendo-se praticamente constante até o efluente, em um valor médio de 4,3. A análise do pH poderia indicar que a remoção de sulfato ocorre principalmente entre L/D de 0 e 2, ocorrendo em menor intensidade no restante do reator.

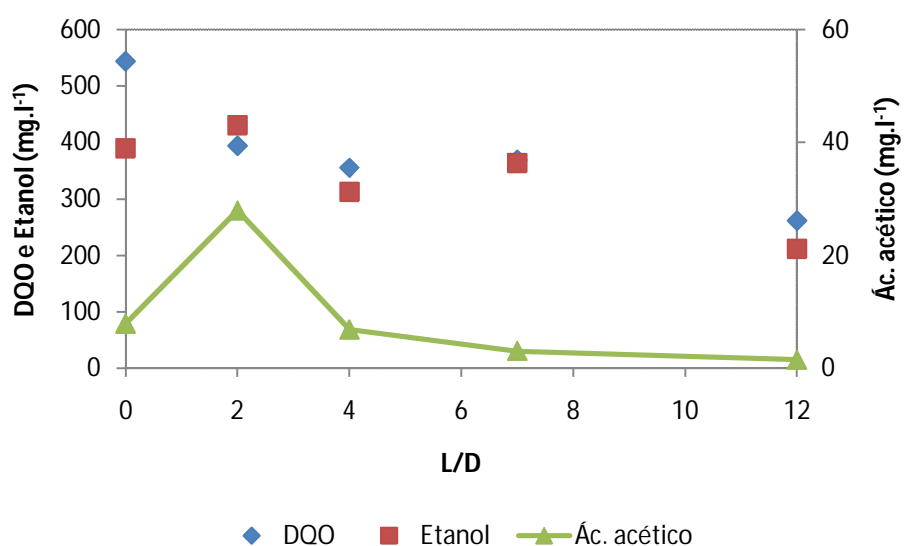


Figura 5.29. Perfil espacial: DQO, Etanol e Ácido acético - Fase III

Com relação à DQO, nota-se um consumo de matéria orgânica mais acentuado entre o afluente e a primeira válvula de amostragem (L/D de 2). Deste ponto até L/D de 7 a DQO sofre pequena variação, a partir do qual é verificada nova queda até o efluente. Esse comportamento reforça aquele observado para o aumento do pH.

O monitoramento realizado por cromatografia indica maior produção de ácido acético em L/D igual a 2, que subsequente é consumido ao longo do reator. Aparentemente, na primeira porção do reator ocorre intensa oxidação da matéria orgânica com produção de acetato que, em seguida é consumido em sua quase totalidade até a saída do reator. Dentre as alternativas de uso da matéria orgânica já discutidas, é possível que entre L/D de 0 e 2 estejam presentes bactérias fermentativas que levariam o etanol a ácido acético ou, ainda, bactérias redutoras de sulfato incompletas, que oxidam a matéria orgânica somente até acetato. O consumo de acetato observado nos pontos seguintes contribui para uma maior liberação de elétrons e, assim, favorecer a redução do sulfato ou de outros receptores de elétrons que podem estar presentes na drenagem ácida.

O monitoramento das principais espécies de enxofre é apresentado na Figura 5.30.

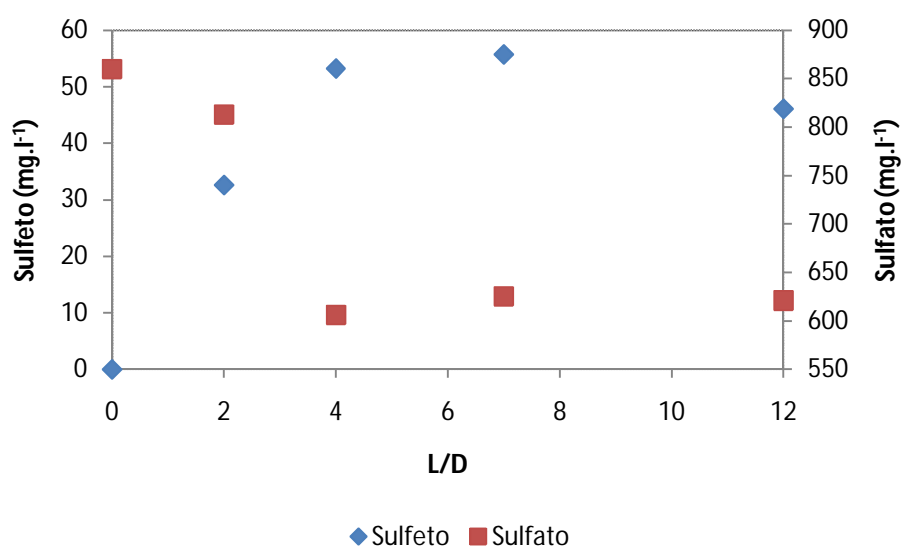


Figura 5.30. Perfil espacial: Sulfato e sulfeto - Fase III

Observa-se que toda a redução de sulfato ocorre até L/D de 4, e que a concentração apresenta ligeiro aumento após este pontos. De maneira similar, a geração de sulfeto também ocorre mais expressivamente entre estes pontos de amostragem.

Verifica-se também queda na concentração de sulfeto na corrente efluente, como também foi notado nos perfis espaciais das duas primeiras fases de operação. Isto pode ser atribuído à perda do sulfeto por volatilização, facilitada pelo baixo pH presente. Nesta faixa, praticamente todo o sulfeto encontra-se na forma não dissociada, passível de ser perdido para a atmosfera. É também possível que tenha ocorrido, em alguma extensão, a reoxidação do sulfeto. Neste processo, o sulfeto pode ter sido levado até sulfato ou até enxofre elementar. Uma análise visual do corpo do reator após o término desta fase de operação permitiu constatar a presença de halos amarelados na região da interface líquido-gás, tanto no corpo do reator quanto no separador trifásico. Trata-se, possivelmente, de deposição de enxofre elementar, proveniente desta oxidação do sulfeto em condições de microaerofilia. Tais halos podem ser observados nas Figuras 5.31 e 5.32.



Figura 5.31. Halo amarelado na região da interface líquido-gás no interior do reator - Fase III



Figura 5.32. Halo amarelado na região da interface líquido-gás no separador trifásico - Fase III

De maneira geral, os resultados do perfil espacial de concentrações demonstram que a redução biológica de sulfato ocorre logo na primeira porção do reator, entre L/D de 0 e de 4. É interessante notar que a produção de ácido acético verificada entre os pontos L/D 0 e 2 está relacionada com uma redução de sulfato menos acentuada. Já entre os

pontos L/D 2 e 4, em que se verifica o consumo deste ácido, a redução do sulfato é mais expressiva. De fato, se forem consideradas as Equações 5.1 e 5.2, que representam a redução de sulfato com oxidação incompleta e completa do etanol, observa-se o consumo de um mol de sulfato para 2 mols de etanol oxidados, enquanto a oxidação completa reduz 3 mols de sulfato para a mesma quantidade de etanol consumido.

Esses resultados indicam a ocorrência da redução de sulfato no interior do reator tanto pela via de oxidação completa como pela incompleta.

Foi realizada uma análise gravimétrica do lodo presente no reator com o objetivo de se verificar a concentração celular ao final desta fase de operação. Quantificou-se uma concentração de 22,1 g STV por litro de volume total do reator. Esse valor representa um aumento da concentração, se comparado ao valor calculado no início desta fase de operação, 18,3 g de STV l⁻¹. Embora esse aumento de sólidos no interior do reator possa indicar um crescimento da biomassa ao longo da etapa de operação, é de se ressaltar que o parâmetro STV sofre influência de qualquer outro sólido orgânico que possa estar presente no reator, tal como células mortas ou biopolímeros extracelulares.

5.3 Etapa B

Após a Etapa A de operação, que analisou o comportamento do reator anaeróbio no tratamento da drenagem ácida de minas frente à variação da concentração inicial de inóculo, foi iniciada uma nova etapa experimental, na qual o reator foi alimentado com drenagem ácida diluída, até uma concentração de sulfato de 350 mg l⁻¹. Para essa condição operacional, foram mantidos o TDH e a relação [DQO]/[SO₄²⁻] aplicadas anteriormente.

Utilizou-se a concentração de inóculo que apresentou melhor resultado dentre as 3 fases anteriores, ou seja, 18,3 g STV l⁻¹.

A primeira fase de operação da Etapa B (Fase IV) teve duração de noventa dias. Ao final deste período o reator apresentava eficiência média de remoção de sulfato de 50,6%. Visto que o reator, para estas condições operacionais, não alcançou a remoção de sulfato desejada e que a diminuição da diluição pretendida possivelmente não incorreria em melhoria em seu desempenho, optou-se por estudar a influência da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ no comportamento do reator. Dessa maneira, no dia de operação 92 teve início a Fase V de operação, com uma alteração na alimentação do reator. Aumentou-se a quantidade de etanol adicionada, de forma a se obter uma relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ igual a 1. Todos os demais parâmetros operacionais foram mantidos. O reator foi monitorado até o dia 127, quando foi encerrada a Etapa B de operação.

Uma vez que a operação do reator UASB não foi interrompida entre as Fases IV e V, os resultados do monitoramento dessas duas fases são apresentados conjuntamente.

A Figura 5.33 apresenta o comportamento do pH nas correntes afluyente e efluente nesta etapa operacional.

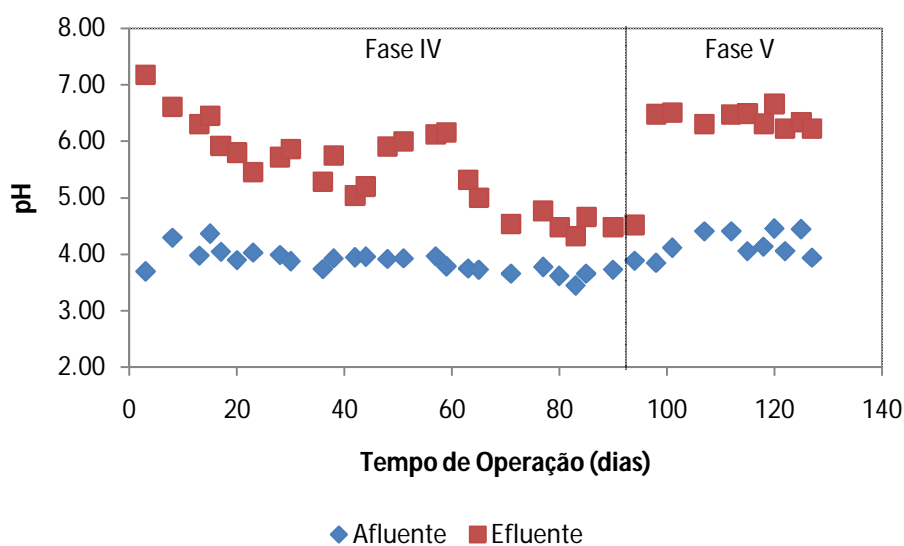


Figura 5.33. pH afluente e efluente - Fases IV e V

O pH afluente apresentou pequena variação ao longo do período em que a relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ era igual a 0,67, com um valor médio de 3,9. É um pH superior ao que foi verificado nas etapas anteriores, resultado da diluição da drenagem ácida na preparação da alimentação. O pH da corrente efluente apresentou variação significativa na Fase IV. Após um período inicial de adaptação, observaram-se valores na corrente efluente de cerca de 6,0, mas verificou-se subsequente queda após o dia 60, estabilizando em um patamar de 4,54 antes da alteração na relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$. Na Fase V, após a alteração da quantidade de etanol na alimentação, o pH efluente apresentou comportamento estável, em um patamar superior ao alcançado na etapa anterior, de 6,40. Essa melhora no desempenho do reator em termos de elevação do pH é um indicativo de uma melhoria da redução do sulfato, pois, como pôde ser observado nas Equações 5.2 e 5.3, a geração de alcalinidade é uma das consequências deste processo biológico.

O comportamento da DQO durante esta etapa de operação do reator é apresentado na Figura 5.34.

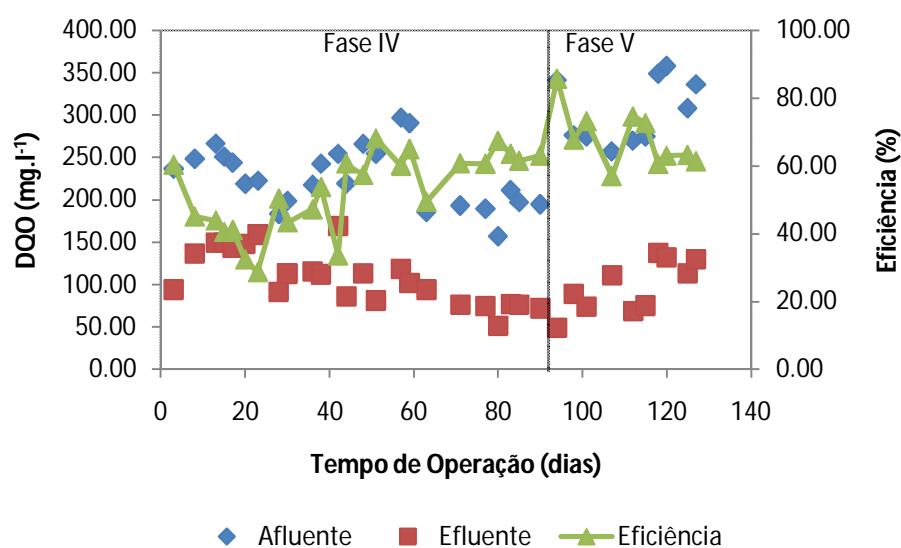


Figura 5.34. DQO afluyente, efluente e eficiência - Fases IV e V

Após um período inicial de instabilidade na remoção de DQO, o reator apresentou um comportamento estável, com uma média de 61,4% de eficiência de remoção de DQO após o 42º dia de operação. Este valor médio é substancialmente superior às médias verificadas nas três fases da Etapa A: 14,5% na Fase I, 22,3% na Fase II e 32,9% na Fase III. O melhor desempenho do reator nesta condição operacional era esperado, visto que este está submetido a menores concentrações de sulfato e metais, além de um pH afluyente ligeiramente maior. Ainda assim, a remoção de DQO está aquém do almejado, uma vez que, em um processo para a biorremediação de drenagem ácida, a presença de DQO residual é indesejada, pois implica em impactos ambientais subseqüentes.

Com o aumento da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ para 1,0, o reator apresentou eficiência média de remoção de DQO ligeiramente superior, 67,9%. Os resultados observados com a DQO indicaram que a redução da carga de sulfato aplicada foi determinante para o aumento na eficiência de remoção de DQO durante a Etapa B. Entretanto, o maior aporte de elétrons da Fase V não contribuiu de maneira significativa para uma melhora do sistema com relação à remoção de DQO.

O monitoramento do reator quanto à presença de ácido acético é apresentado na Figura 5.35.

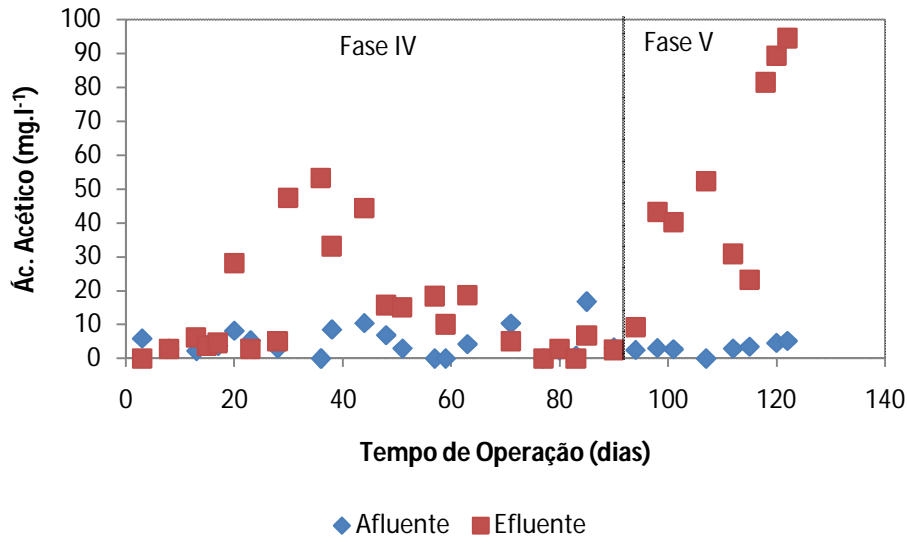


Figura 5.35. Ácido acético afluente e efluente - Fases IV e V

Analisando a Figura 5.35, nota-se que, na fase de relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67 a geração de ácido acético concentrou-se entre o 20º e 50º dias de operação, permanecendo baixa no restante do período. Após a mudança da relação para 1, observa-se um aumento da concentração de ácido acético no efluente. Esse resultado pode indicar um aumento da redução de sulfato pela oxidação incompleta do etanol a ácido acético, favorecida pela alteração da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ e conseqüente aumento do etanol disponível.

A Figura 5.36 ilustra os resultados do monitoramento do sulfato no reator UASB durante a Etapa B de operação.

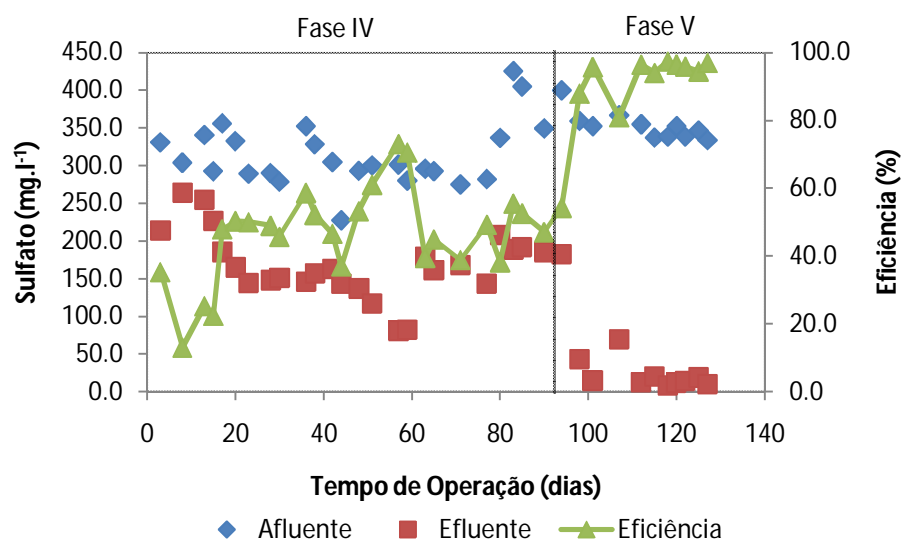


Figura 5.36. Sulfato afluente e efluente - Fases IV e V

Uma análise da Figura 5.36 revela que, após o 15º dia de operação, o reator parece ter estabilizado a remoção de sulfato, em um valor médio de 50,6%, embora tenha atingido picos de até 73,1%, no 57º dia de operação. Essa eficiência média de remoção é quase o dobro do verificado durante a Fase III de operação do reator anaeróbio, na Etapa A.

Após a alteração da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ para 1, verificou-se expressivo aumento da remoção de sulfato, alcançando um patamar de eficiência média de 93,7%, mantido até o final da Fase V, o melhor desempenho verificado no reator dentre todas as condições testadas até então. A redução de sulfato, portanto, aumentou em conjunto com o aumento de elétrons disponíveis. A necessidade de matéria orgânica em quantidade acima da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67 ocorre pois essa é uma relação teórica, que assume que o todo o processo é conduzido por BRS que oxidam completamente o etanol. Contudo, essa consideração é demasiadamente simplificada, pois acaba por ignorar outros processos (tais como fermentação e oxidação incompleta) que podem ocorrer concomitantemente e que resultariam numa redução dos elétrons disponíveis para a redução do sulfato (Damianovic e Foresti, 2007).

O aumento da redução biológica de sulfato nesta relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 1,0 implicou em um aumento da geração de sulfeto, como pode ser verificado na Figura 5.37.

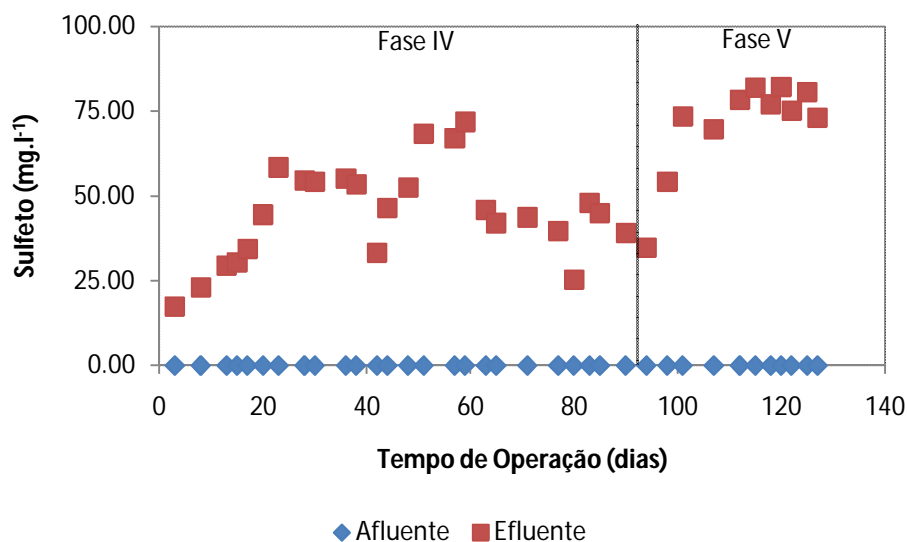


Figura 5.37. Sulfeto afluente e efluente - Fases IV e V

Enquanto aferiu-se uma concentração média de sulfeto efluente de 47,8 mg l⁻¹ na Fase IV, após a alteração da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ constatou-se um valor médio de 76,8 mg l⁻¹. No entanto, este último valor está, em média, aquém do esperado considerando a quantidade de sulfato reduzido. A correlação entre esses valores está expressa na Figura 5.38.

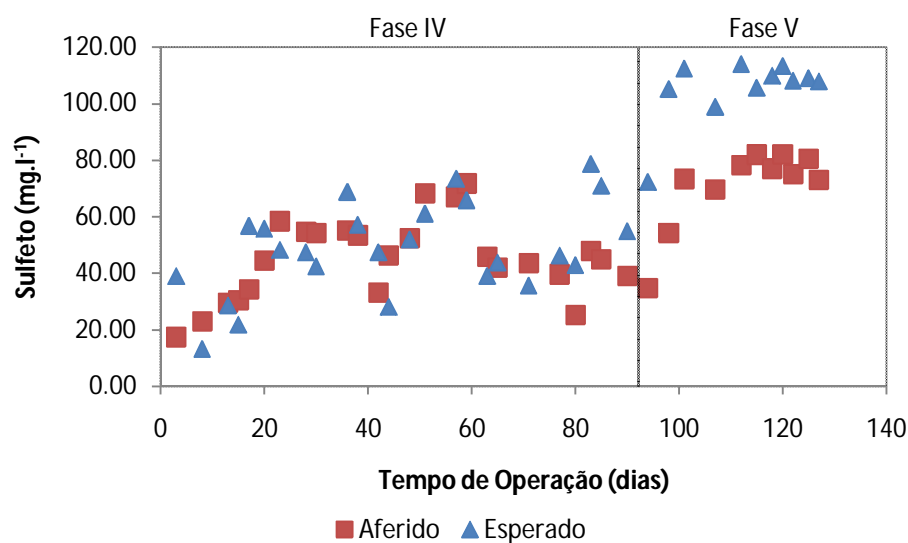


Figura 5.38. Correlação entre sulfeto efluente aferido e esperado - Fases IV e V

É interessante notar que, embora seja pequena a diferença verificada entre a concentração de sulfeto teórica e aferida durante a etapa de relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67 (em média, aferiu-se 98% do sulfeto esperado em todo o período), na etapa seguinte esta diferença é mais clara. Neste período, aferiu-se em média apenas 66,8% do sulfeto esperado segundo a quantidade de sulfato reduzida.

Podem ser citados três possíveis aspectos responsáveis por esta diferença: a perda de sulfeto para a atmosfera, uma vez que se trata de um composto de natureza volátil, que pode ter sido perdido mesmo com sua análise sendo conduzida imediatamente após a coleta da amostra; a reação para formação de outros compostos de enxofre, como o enxofre elementar, que poderia ser formado por oxidação do sulfeto por moléculas de oxigênio que permeariam a mangueira de silicone acoplada à saída de gases do reator; e a precipitação na forma de sulfetos metálicos. Dentre esses, a volatilização do sulfeto e a formação de precipitados são processos que apresentam notável dependência do pH da solução. Em uma solução ácida espera-se maior volatilização do sulfeto e menor formação de sulfetos metálicos, devido ao deslocamento do equilíbrio das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} .

para a formação de H_2S , em detrimento das espécies iônicas. Esse deslocamento implica em maior presença de H_2S em solução, que pode ser perdido para a atmosfera, e menor disponibilidade das espécies iônicas, responsáveis pela precipitação dos cátions metálicos (função do produto de solubilidade de cada metal).

Enquanto na Etapa A, aferiu-se, durante o período de estabilidade, um pH efluente médio de 4,54, na Etapa B o valor médio era de 6,40, consideravelmente superior. Em um pH de 6,40, segundo a especiação do sulfeto, cerca de 50% das espécies é H_2S , que pode ser volatilizado. Já em um pH de 4,54, praticamente todo o sulfeto está na forma de H_2S . Contudo, o monitoramento revelou que, proporcionalmente, aferiu-se menos sulfeto na etapa em que o pH efluente era de 6,40, condição em que se perderia menos sulfeto por volatilização. Isso pode ser um indicativo de que, nesta etapa em que a relação $[\text{DQO}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ foi mantida em 1, houve maior formação de precipitados de sulfetos metálicos, favorecida, principalmente, pelo maior pH efluente observado

Jong e Parry (2003), que estudaram a remoção de sulfato e metais de águas ácidas em reatores de leito fixo, também relataram tais dificuldades em quantificar todas as espécies de enxofre, fechando o balanço de massa deste elemento. Os autores, contudo, relatam que o enxofre utilizado na precipitação de metais correspondeu apenas a 3,5% do total de enxofre de seu experimento. No presente estudo, um monitoramento dos metais em solução poderia demonstrar em que extensão a precipitação por sulfetos influenciou a dificuldade no fechamento do balanço do enxofre.

Assim como conduzido para a Fase III de operação da Etapa A, foram efetuados os balanços de massa para o reator, iniciando-se com o período em que se manteve a relação $[\text{DQO}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ de 0,67. Será considerado o período entre os dias de operação 28 e 90, no

qual o reator apresentou maior estabilidade. Neste período (Fase IV), o reator apresentou os valores médios mostrados na Tabela 5.3:

Tabela 5.3 - Ácido acético, sulfato e DQO - Fase IV		
Ác Acético [Ef-Af] (mg l ⁻¹)	Sulfato Removido (mg l ⁻¹)	DQO Removida (mg l ⁻¹)
18,8	159,5	121,5

A quantidade de DQO removida, caso fosse resultado da oxidação completa do etanol, seria suficiente para reduzir 182,25 mg l⁻¹ de sulfato. Como a remoção de sulfato aferida foi inferior a esse valor, espera-se, que tenha ocorrido o consumo de matéria orgânica em outros processos dentro do reator.

Considerando o aumento de ácido acético de 18,8 mg l⁻¹, caso este seja resultado da redução de sulfato pela oxidação incompleta do etanol, tem-se uma remoção de 15,04 mg l⁻¹ de sulfato e 10,03 mg l⁻¹ de DQO. Dessa forma, a oxidação incompleta do etanol contabilizaria por 9,4% de todo o sulfato removido e 8,3% da DQO. Isso indica uma maior extensão desta via metabólica nesta fase de operação, se comparada à Fase III.

Caso o restante do sulfato removido, 144,5 mg l⁻¹, tenha sido reduzido pela via biológica associada à oxidação completa do etanol, seria observada uma remoção de 96,33 mg l⁻¹ de DQO. Dessa maneira, a oxidação completa do etanol é responsável pela remoção de 79,3% da demanda química de oxigênio observada no período.

Restam assim 15,14 mg l⁻¹ de DQO removida não utilizada na redução de sulfato. Como discutido anteriormente, esse comportamento pode ser resultado do metabolismo de bactérias fermentativas ou bactérias que reduziriam íons metálicos. De qualquer forma, nesta etapa operacional, estes processos que consomem elétrons ocorreram em uma extensão menor do que observado no período anterior. Enquanto na Fase III eles

contabilizaram 25,3% da DQO removida, neste período foram responsáveis por apenas 12,4% do total removido. Uma vez que uma fração maior da matéria orgânica adicionada foi utilizada na redução de sulfato, verificou-se neste período maior eficiência de remoção deste composto, 50,6%, contra 25,4% na fase anterior.

O mesmo balanço de massa pode ser conduzido para a etapa em que a relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ foi mantida em 1, ou seja, para a Fase V Será considerado o período entre os dias 98 e 127. Nesta fase verificaram-se os valores médios apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Ácido acético, sulfato e DQO - Fase V		
Ác Acético [Ef-Af] (mg l ⁻¹)	Sulfato Removido (mg l ⁻¹)	DQO Removida (mg l ⁻¹)
53,4	325,7	193,1

Verifica-se nesta Fase V de operação do reator uma produção de ácido acético expressivamente superior à observada nos demais períodos. Para 53,4 mg l⁻¹ de ácido acético formado, de acordo com a Equação 5.1 espera-se uma redução de 42,72 mg l⁻¹ de sulfato e um consumo de 28,5 mg l⁻¹ de DQO. A partir do restante do sulfato reduzido, 283,0 mg l⁻¹, é esperado um consumo de 188,67 mg l⁻¹ de DQO. Esses valores ultrapassam ligeiramente o total de DQO removido aferido.

Esse fato pode ser atribuído a desvios na determinação dos parâmetros físico químicos. Pode-se notar que, da mesma forma que o observado na relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67, a principal via de redução do sulfato foi a dissimilação completa, com mais de 90% do sulfato sendo removido por oxidação completa da matéria orgânica.

Como esperado, o maior oferecimento de elétrons propiciado pelo aumento da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ foi responsável por um aumento significativo na quantidade de sulfato removido, cerca de 100% maior que na relação de 0,67. Como discutido

anteriormente, outras vias de utilização dos elétrons resultantes da oxidação da matéria orgânica parecem estar presentes no sistema e, portanto, existia uma escassez de elétrons para maior redução do sulfato presente.

Chegado o final desta etapa experimental, no dia de operação 127 foi realizado um perfil espacial das concentrações de pH, sulfato, sulfeto e DQO ao longo do reator anaeróbio. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.39, 5.40 e 5.41.

Em todas as figuras, os pontos referentes a L/D de 0 e de 12 representam o afluente e o efluente do reator, respectivamente. Os demais pontos se referem às três válvulas de amostragem presentes no corpo do reator. Na Etapa B, a manta de lodo alcançava o ponto de amostragem referente a L/D de 7.

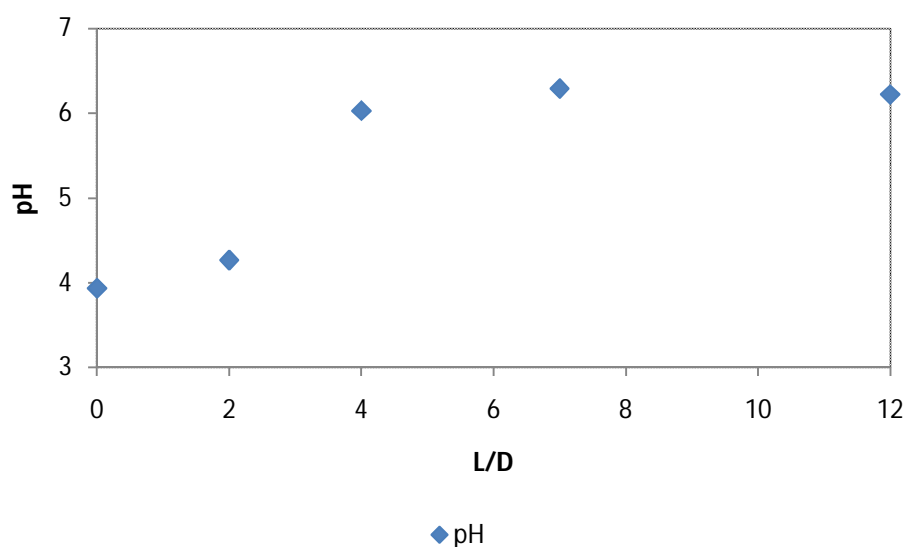


Figura 5.39. Perfil espacial: pH - Fase V

Diferentemente do que foi verificado no perfil espacial realizado na Fase III, o aumento de pH no reator concentra-se entre os pontos L/D de 2 e 4 apresentando pequena variação nos pontos de amostragem subsequentes.

A Figura 5.40 apresenta o comportamento da demanda química de oxigênio ao longo do reator.

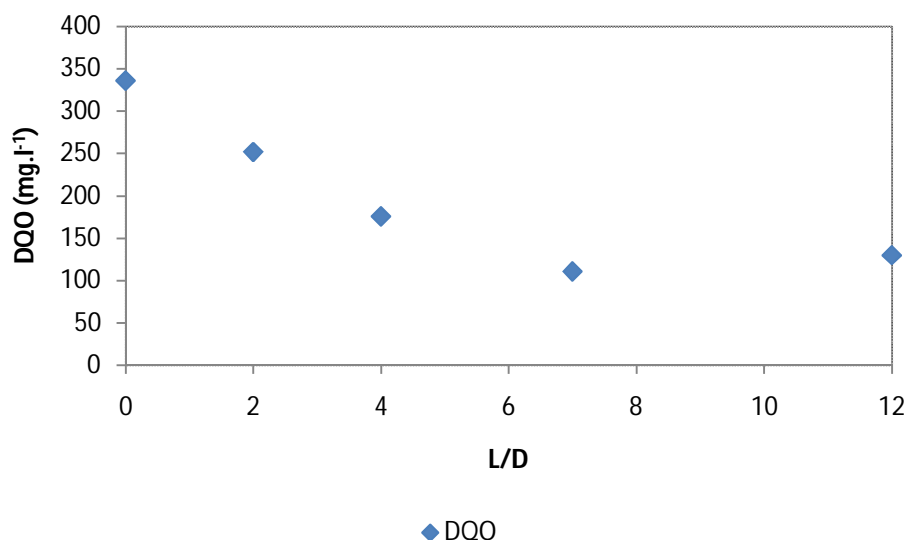


Figura 5.40. Perfil espacial: DQO - Fase V

É observado contínuo consumo de matéria orgânica nos quatro primeiros pontos do gráfico, indicando melhor distribuição da atividade microbiana ao longo do reator, diferentemente do constatado no último perfil espacial. No último ponto, contudo, verifica-se pequeno aumento na DQO.

Mais uma vez, nota-se que os resultados do perfil espacial contradizem o encontrado no estudo hidrodinâmico. O perfil apresentado na Figura 5.40 retrata um típico reator de fluxo pistonado. Essa disparidade se justifica devido às limitações do estudo estímulo resposta conduzido, além do traçador utilizado, cloreto de sódio.

A variação espacial de sulfato e sulfeto pode ser verificada na Figura 5.41

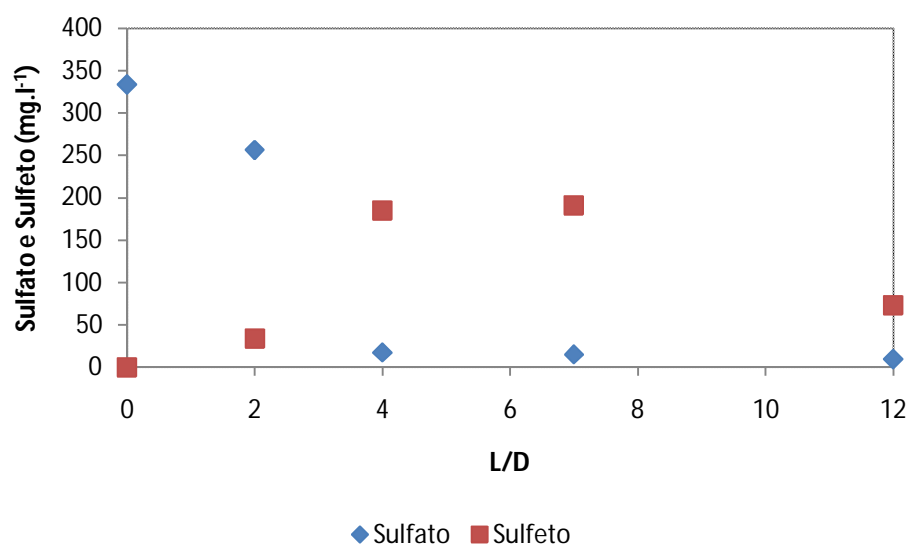


Figura 5.41. Perfil espacial: sulfato e sulfeto - Fase V

Os resultados obtidos para as concentrações das espécies de enxofre são muito similares ao verificado no último perfil (Fase III). Assim como no anterior, a redução de sulfato ocorre entre os pontos referentes a L/D de 0 e 4, sendo mais acentuada entre L/D 2 e 4. Após este ponto não é constatada grande variação na concentração deste composto. A produção de sulfeto acompanha o que seria esperado segundo a redução do sulfato, ocorrendo entre os L/D de 0 e 4, sendo substancialmente superior entre os L/D de 2 e 4. Assim como em todos os perfis conduzidos ao longo desta pesquisa, observou-se queda na concentração de sulfeto no último ponto de amostragem, provavelmente devido à perda por volatilização ou reoxidação até outros compostos por moléculas de oxigênio. Nesta última etapa experimental também foi verificada a formação de substâncias branco-amareladas na proximidade da interface líquido-gás, possivelmente enxofre elementar. Desta vez a formação não se limitou às superfícies internas do reator, ocorrendo na superfície do nível d'água, em películas que, após aumentarem de tamanho e densidade, sedimentavam até o topo da manta de lodo, como pode ser observado na Figura 5.42.



Figura 5.42. Formação de película amarelada no interior do reator UASB - Fases IV e V

O perfil espacial mostrou que a redução biológica de sulfato ainda permanece localizada em frações do reator, sendo mais expressiva entre os pontos referentes a L/D de 2 e 4. Indica-se também a ocorrência de outros processos que consomem matéria orgânica sem utilizar o sulfato como aceptor final de elétrons, visto o consumo substancial de DQO entre os pontos de L/D de 4 e 7, sem variação significativa da concentração de sulfato e sulfeto.

5.4 Comparativo Final

O desempenho do reator UASB ao longo das cinco fases experimentais realizadas neste trabalho é apresentado na Tabela 5.5. Os valores apresentados são médias dos parâmetros monitorados nos períodos em que o reator se encontrava mais estável.

Tabela 5.5 - Desempenho do reator UASB nas cinco fases operacionais

	[DQO]/ [SO ₄ ²⁻]	pH Af	pH Ef	Remoção DQO (%)	Carga Removida DQO (g.L ⁻¹ .d ⁻¹)	Remoção Sulfato (%)	Carga Removida Sulfato (g.L ⁻¹ .d ⁻¹)
Fase I	0,67	3,08	3,65	14,5	0,12	8,4	0,12
Fase II	0,67	3,09	3,93	22,3	0,20	13,0	0,22
Fase III	0,67	3,11	4,06	32,9	0,30	25,4	0,34
Fase IV	0,67	3,87	5,15	61,4	0,12	50,6	0,16
Fase V	1	4,16	6,40	67,9	0,19	93,7	0,33

É possível notar a constante evolução do desempenho do reator anaeróbio ao longo das fases de operação. Foram alcançados pH efluentes de até 6,40 e verificou-se constante crescimento nas eficiências de remoção de DQO e sulfato.

É importante ressaltar, contudo, que embora as eficiências de remoção de sulfato e DQO tenham crescido continuamente ao longo das fases experimentais, as maiores cargas volumétricas removidas desses dois parâmetros foram verificadas durante a Fase III. Isso é devido ao efeito da diluição empregada durante as Fases IV e V, que reduziu significativamente a carga de sulfato e matéria orgânica afluenta ao reator. Uma vez que durante a Fase V a eficiência de remoção de sulfato superou os 90%, fica ressaltada a importância de monitorar o reator segundo uma redução do fator de diluição empregado, visando aumentar a carga removida de sulfato e também de DQO.

Os resultados obtidos neste estudo, entretanto, são inferiores aos encontrados por Kaksonen *et al.*, (2003b). Em seu trabalho, os pesquisadores estudaram um reator UASB em escala de bancada aplicado diretamente à remediação de drenagem ácida sintética. Com pH afluenta de até 3 e concentração de sulfato de 1 a 2,2 g l⁻¹, o reator alcançou eficiências de remoção de sulfato de até 85% e o pH efluente manteve-se entre 7,5 e 8,5 durante os períodos de estabilidade. A carga de sulfato removida foi de 2,30 g l⁻¹ d⁻¹. É de

se ressaltar, contudo, que o reator fora inoculado com lodo proveniente de reator UASB sulfetogênico, lactato foi utilizado como fonte de carbono e a configuração do reator incluía uma corrente de recirculação, cujos efeitos de diluição do afluente são benéficos ao desempenho da comunidade microbiana.

6 CONCLUSÕES

A realização da presente pesquisa permitiu uma melhor compreensão do processo de redução biológica de sulfato em águas de drenagem ácida de minas em reator UASB. Foi possível concluir que a concentração de biomassa no reator influenciou positivamente o processo biológico. Concentrações de 6,1, 12,2 e 18,3 g STV l⁻¹ resultaram em eficiências crescentes de remoção de DQO (15%, 20% e 32,9%, respectivamente) e de sulfato (8,4%, 13,0% e 25,4%, respectivamente).

A redução da carga de sulfato e da concentração de metais e ligeiro aumento do pH, obtidos pela diluição da drenagem ácida, influenciam positivamente o desempenho do reator, com pequeno acúmulo de acetato no efluente. A diluição da drenagem ácida de minas em um fator próximo a 1:4 acarretou em uma elevação na remoção de DQO de 32,9% para 61,4%, e na remoção de sulfato de 25,4% para 50,6%.

A relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ exerce fundamental influência no processo de redução biológica de sulfato. O aumento da relação $[DQO]/[SO_4^{2-}]$ de 0,67 até 1 resultou em elevação da remoção de DQO de 61,4% para 67,9% e da remoção de sulfato de 50,6% para 93,7%.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akcil, A.; Koldas, S. (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 1139-1145.
- Amils, R.; González-Toril, E.; Fernandez-Remolar, D.; Gomez, F.; Rodríguez, N.; Duran, C. (2002) Interaction of the sulfur and iron cycles in the Tinto River ecosystem. *Re/Views Env Sci Bio/Technol*, v. 1, p. 299-309.
- Andrade, M. A. N. (1995) Procedimentos para simulação física de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB) visando o estudo de seu comportamento hidrodinâmico. *Dissertação* (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.
- Benedetto, J.S.; de Almeida, S.K.; Gomes, H.A.; Vazoller, R.F.; Ladeira, A.C.Q. (2005) Monitoring of sulfate reducing bacteria in acid water from uranium mines. *Minerals Engineering*, v. 18, p. 1341-1343.
- Christensen, B.; Laake, M.; Lien, T. (1996) Treatment of acid mine water by sulfate reducing bacteria: results from a bench scale experiment. *Water Research*, v. 30, no. 7, p. 1617-1624.
- Cipriani, M. (2002) Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio. *Tese* (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.
- Damianovic, M.H.R.Z.; Foresti, E. (2007) Anaerobic degradation of synthetic wastewaters at different levels of sulfate and COD/sulfate ratios in horizontal-flow anaerobic reactors (HAIB). *Environmental Engineering Science*, v. 24 (3), p. 371-381.
- Dvorak, D. H.; Hedin, R. S.; Edenborn, H. M.; McIntire, P. E. (1992) Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot scale reactors. *Biotech. Bioeng*, v. 40, p. 609-616.
- Erdirencelebi, D.; Ozturk, I.; Cokgor, E. U. (2007) System performance in UASB reactors receiving increasing levels of sulfate. *Clean Journal*, v. 35, no. 3, p. 275-281.

- Elliot, P.; Ragusa, S.; Catcheside, D. (1998) Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat. Res.*, v. 32, no. 12, p. 3724-3730.
- Foresti, E.; Zaiat, M.; Vallero, M. (2006) Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: consolidated applications, new trends perspectives and challenges. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, p. 3-19.
- Gyure, R.A.; Konopka, A.; Brooks, A.; Doemel, W. (1990) Microbial sulfate reduction in acidic (pH 3) strip mine lakes. *FEMS Microbiol Ecol*, v. 73, p. 193-202.
- Hammack, R. W.; Edenbron, H. M.; Dvorak, D. H. (1994) Treatment of water from an open pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study. *Water Research*, v. 28, p. 2321-2329.
- Hickey, R.F.; Wu, W.M.; Veiga, M.C.; Jones, R. (1991) Start-up operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*, v. 24, p. 207-255.
- Jong, T.; Parry, D.L. (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*, v. 37, no. 14, p. 3379-3389.
- Jong, T.; Parry, D. L. (2006) Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. *Water Research*, v. 40, p. 2561-2571.
- Kaksonen, A. H.; Franzmann, P. D.; Puhakka, J. A. (2003a) Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation*, v. 14, p. 207-217.
- Kaksonen, A. H.; Riekkola-Vanhanen, M. L.; Puhakka, J. A. (2003b) Optimization of metal pulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 255-266.

- Kaksonen, A.H.; Puhakka, J.A. (2007) Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Eng. Life Sci.*, v. 7, no. 6, p. 541-564.
- Kelly, M. (1988) Mining and the freshwater environment, *Elsevier Applied Science*, p. 108-126, Cambridge.
- Kolmert, A.; Johnson, D.B. (2001) Remediation of acidic waste waters using immobilized, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 76, p. 836-843.
- Lens, P.; Vallero, M.; Esposito, G.; Zandvoort, M. (2002) Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* v. 1, p. 311-325.
- Levenspiel, O. (2000) *Engenharia das Reações Químicas*. Editora Edgard Blucher Ltda.
- Liamleam, W.; Annachhatre, A. P. (2007) Electron donors for a biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 452-463.
- Lovley, D.R.; Roden, E.E.; Phillips, E.J.P.; Woodward, J.C. (1993) Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Mar. Geol.*, v. 113, p. 41-53.
- Marques, K. N. (2006) Análise morfológica e molecular de cianobactérias isoladas de efluentes de uma mina de urânio desativada com ênfase em *Aphanothece* e sua capacidade de biossorção do ^{226}Ra . *Dissertação* (Mestrado). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba/SP.
- McCauley, C.A.; O'Sullivan, A.D.; Milke, M.W.; Weber, P.A.; Trumm, D.A. (2009) Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminum. *Water Research*, v. 43, p. 961-970.
- Nagpal, S.; Chuichulcherm, S.; Peeva, L.; Livingston, A. (2000a) Microbial sulfate reduction in a liquid-solid fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, no. 4, p. 370-380.

- Nagpal, S.; Chuichulcherm, S.; Peeva, L.; Livingston, A. (2000b) Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: an experimental and modeling study. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 70, no. 5, p. 533-543.
- Omil, F.; Lens, P.; Hulshoff Pol L.W.; Lettinga, G. (1996) Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, v. 31, no. 7, p. 699-710.
- Postgate, J.R., (1979) The sulphate-reducing bacteria. 1st ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Rizzo, A. C. L.; Leite, S.G.F. (2004) Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes. *Série Tecnologia Ambiental*, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).
- Rowe, O.F.; Sanchez-Espana J.; Hallberg, K.B.; Johnson D.B. (2007) Microbial communities and geochemical dynamics in an extremely acidic, metal-rich stream at an abandoned sulfide mine (Huelva, Spain) underpinned by two functional primary production systems. *Environ Microbiol*, v. 9, p. 1761-1771.
- Sam-Soon, P.; Loewenthal, E.R.; Wentzel, M.C.; Marais, GvR. (1991) Effect of sulphate on pelletisation in the UASB system with glucose as substrate. *Water SA*, v. 17, p. 47-56.
- Sipma, J.; Lens, P.; Vieira, A.; Miron, Y.; van Lier, J.B.; Hulshoff Pol, L.W.; Lettinga, G. (1999) Thermophilic sulphate reduction in upflow anaerobic sludge bed reactors under acidifying conditions. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 509-522.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2005) 19th ed. Washington, DC: *American Public Health Association*; American Water Works Association.