

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Kátia Aparecida Jerônimo

Avaliação da Atividade Metanogênica nos Sedimentos do Reservatório de Retiro Baixo, Rio Paraopeba, em Brumadinho (MG).

POÇOS DE CALDAS - MG

2022

KÁTIA APARECIDA JERÔNIMO

Avaliação da Atividade Metanogênica nos Sedimentos do Reservatório de Retiro Baixo, Rio Paraopeba, em Brumadinho (MG).

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Linha de pesquisa: Tratamento de Efluentes. Orientador: Prof. Dr. Gunther Brucha. Coorientador: Prof^a. Dr^a. Giselle Patrícia Sancinetti.

POÇOS DE CALDAS - MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Jerônimo, Kátia Aparecida.

Avaliação da atividade metanogênica nos sedimentos do Reservatório de Retiro Baixo, Rio Paraopeba, em Brumadinho (MG) / Kátia Aparecida Jerônimo. - Poços de Caldas, MG, 2022.

93 f. : il. -

Orientador(a): Gunther Brucha.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Metanogênese. 2. Retiro Baixo. 3. Rio Paraopeba MG. 4. Atividade Metanogênica. 5. Sedimento de fundo de reservatório. I. Brucha, Gunther, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

KÁTIA APARECIDA JERONIMO

Avaliação da Atividade Metanogênica nos Sedimentos do Reservatório de Retiro Baixo, Rio Paraopeba, em Brumadinho (MG).

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Tratamento de Efluentes.

Aprovada em: 29 de julho de 2022

Prof. Dr. Gunther Brucha
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Flávia Talarico Saia
Instituição: Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dra. Juliana Kawanishi Braga
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Juliana Kawanishi Braga, Usuário Externo**, em 15/08/2022, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gunther Brucha, Vice-Coordenador(a) do Programa de Pós-graduação Em Ciência e Engenharia Ambiental**, em 15/08/2022, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávia Talarico Saia, Usuário Externo**, em 16/08/2022, às 10:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0795755** e o código CRC **F9F036A9**.

Dedico à minha família, por todo apoio e paciência ao longo dessa jornada, em especial as minhas filhas Laura e Julia pelas noites em claro me fazendo companhia e ao meu eterno namorado João Paulo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que me foram dadas de me manter com saúde e força para superar as dificuldades e sempre me guiar na realização dos meus sonhos.

As minhas filhas Laura e Julia, por toda paciência, ajuda e compreensão dos momentos em que nossas brincadeiras precisavam ficar de lado, é pra vocês e por vocês sempre. Amo muito vocês!

Ao meu esposo João Paulo da Silva Bockmann, que sempre acreditou em mim, mesmo quando nem eu mesma acreditava, por todo carinho, conselhos, conversas, pelas noites em claro e pelos cafés na madrugada, por ser um amigo, namorado, esposo e pai atencioso e zeloso.

Aos meus pais Aparecido Donizete Jerônimo e Ossideia de Lourdes Barzagli Jerônimo, e ao meu irmão Junio, a minha irmã Brenda, ao meu sobrinho Felipe e a minha cunhada Grazielle, por nunca me deixarem desistir e por estarem sempre me incentivando, mesmo quando o desânimo batia, *in memoriam* minha irmã Cassia Aparecida Jerônimo e a minha madrinha Maria Emília Felipe, que sonharam esse sonho por mim, quando eu nem imaginava que seria capaz de alcançar.

Ao meu orientador, professor Gunther Brucha, por ter acreditado que eu seria capaz de cumprir esse desafio. Agradeço por toda paciência, dedicação, confiança e conhecimentos transmitidos.

A minha Coorientadora, professora Gisele Sancinetti, por ter aceitado o desafio de me orientar nessa caminhada, sempre muito disponível e atenciosa quanto ao trabalho e ao meu aprendizado.

Aos Professores Rafael de Moura Brito e as Professoras Flávia Sala Talarico e Juliana Kawanishi, pelas orientações preciosas, quanto a condução dos trabalhos que envolveram a conclusão dessa dissertação.

Aos colegas de mestrado e laboratório Jessica Teixeira, Jessica, Bianca, Marcos, Tayná, Ana Montanari e Bruna. Obrigada por toda ajuda nos momentos de dúvida e desastres operacionais...(hahaha). Sentirei falta de vocês! Desejo boa sorte a cada um em suas empreitadas!

A equipe da UNIFAL Jucirlene, pelas conversas e risadas nos momentos tensos, a Fernanda (Secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental) por todo apoio e socorro durante meus momentos de esquecimento e a

Thaís (Bibliotecária do Campus Poços de Caldas), por todo apoio e atenção que foi me dado durante a execução da minha dissertação e no andamento do meu curso.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto e pela liberação da bolsa de mestrado a mim destinada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigada a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte dessa conquista em minha vida.

Você fará melhor se fizer com que outras pessoas queiram aprender.
(Katherine Johnson)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a atividade metanogênica, no sedimento de fundo do reservatório da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, após a ruptura da barragem I, da Mina Córrego do Feijão em Brumadinho ocorrida em 25 de Janeiro de 2019. Foram realizadas 7 coletas de sedimento no fundo do reservatório, intituladas de campanhas, entre o período de 01/02/2019 (7 dias antes da data provável de chegada do rejeito ao reservatório) e em 20/12/2021 (após a data provável de chegada do rejeito ao reservatório). Foram realizadas ensaios de atividade metanogênica, onde utilizou-se de acetato (1M) e formiato(1M) como fonte de carbono, o monitoramento dos experimentos foi feito através das análises temporais de Demanda Química de Oxigênio, concentração de CH₄ via cromatografia gasosa, sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos com intuito de avaliar o comportamento da atividade microbiana metanogênica acetoclásticas e hidrogenotróficas ao longo do tempo. Os resultados obtidos para as Campanhas 1, 2 e 3, onde foi realizado um Mix dos sedimentos coletados foram de: taxa de decaimento específico do DQO C1: $0,010 \pm 0,003 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, concentração específica de CH₄: $6,59\text{E-}04 \pm 9,04\text{E-}04 \text{ Nmol CH}_4 \cdot \text{ mL}^{-1} \cdot \text{ mgSTV}^{-1}$, C2: taxa de decaimento específico do DQO $0,011 \pm 0,002 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, concentração específica de CH₄: $2,61\text{E-}03 \pm 1,13\text{E-}03 \text{ Nmol CH}_4 \cdot \text{ mL}^{-1} \cdot \text{ mgSTV}^{-1}$, C3: taxa de decaimento específico do DQO $0,011 \pm 0,0006 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, concentração específica de CH₄: $5,14\text{E-}04 \pm 1,16\text{E-}04 \text{ Nmol CH}_4 \cdot \text{ mL}^{-1} \cdot \text{ mgSTV}^{-1}$. Para as Campanhas 4,5,6 e 7, as amostras de sedimento foram analisadas ponto a ponto, onde os resultados obtidos foram os seguintes: Campanha 4 taxa de decaimento específico do DQO Ponto 1: $0,002 \pm 0,001 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 2: $0,004 \pm 0,0005 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 3: $0,003 \pm 0,001$; Campanha 5 taxa específica de decaimento do DQO Ponto 1: $0,047 \pm 0,01 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 2: $0,032 \pm 0,01 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 3: $0,027 \pm 0,003$; Campanha 6 taxa de decaimento específico do DQO Ponto 1: $0,028 \pm 0,002 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 2: $0,030 \pm 0,002 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 3: $0,032 \pm 0,004$; Campanha 7 taxa de decaimento específico do DQO Ponto 1: $0,018 \pm 0,003 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 2: $0,023 \pm 0,004 \text{ mgDQO. L}^{-1} \cdot \text{ mg STV}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1}$, Ponto 3: $0,026 \pm 0,001$; Para os valores de concentração específica de CH₄ utilizando o modelo de Gompertz apenas a Campanha 5 apresentou ajuste ao modelo, os valores obtidos foram : concentração

específica de CH₄, Ponto1: $9,06E-03 \pm 1,17E-03$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, Ponto 2: $1,55E-02 \pm 2,64E-03$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, Ponto 3: $1,47E - 02 \pm 1,75E - 03$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, apresentando valores satisfatórios para a avaliação da atividade metanogênica ao longo da incubação.

Palavras-chave: Reservatório Retiro Baixo; atividade metanogênica; metanogênese.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the methanogenic activity, in the bottom sediment of the Retiro Baixo Hydroelectric Power Plant reservoir, after the rupture of dam I, of the Córrego do Feijão Mine in Brumadinho, which occurred on January 25, 2019. The 7 collections were carried out of sediment at the bottom of the reservoir, called campaigns, between the period of 02/01/2019 (7 days before the probable date of arrival of the tailings to the reservoir) and on 20/12/2021 (after the probable date of arrival of the tailings). Assays of methanogenic activity were carried out, where acetate (1M) and formate (1M) were used as carbon source, the monitoring of the experiments was done through temporal analyzes of Chemical Oxygen Demand, CH₄ concentration via chromatography gas, total solids, total volatile solids and total fixed solids in order to evaluate the behavior of acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic microbial activity over time. Data obtained for Campaigns 1, 2 and 3, where a Mix of collected sediments was performed, were: specific decay rate of COD C1: 0.010 ± 0.003 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, CH₄ specific concentration: $6.59E-04 \pm 9.04E-04$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, C2: COD specific decay rate 0.011 ± 0.002 mgCOD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, CH₄ specific concentration: $2.61E-03 \pm 1.13E-03$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, C3: COD specific decay rate 0.011 ± 0.0006 mgCOD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, specific concentration of CH₄: $5.14E-04 \pm 1.16E-04$ NmolCH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹. For Campaigns 4,5,6 and 7, the samples of sediment were analyzed point by point, where the results obtained were as follows: Campaign 4 specific decay rate of COD Point 1: 0.002 ± 0.001 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 2: 0.004 ± 0.0005 mgCOD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 3: 0.003 ± 0.001 ; Campaign 5 specific COD decay rate Point 1: 0.047 ± 0.01 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 2: 0.032 ± 0.01 mgCOD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 3: 0.027 ± 0.003 ; Campaign 6 COD Point 1 specific decay rate: 0.028 ± 0.002 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 2: 0.030 ± 0.002 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 3: 0.032 ± 0.004 ; Campaign 7 COD Point 1 specific decay rate: 0.018 ± 0.003 mg COD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 2: 0.023 ± 0.004 mgCOD. L⁻¹. mg STV⁻¹.h⁻¹, Point 3: 0.026 ± 0.001 ; For the values of specific concentration of CH₄ using the Gompertz model, only Campaign 5 presented adjustment to the model, the values obtained were: specific concentration of CH₄, Point 1 : $9.06E-03 \pm 1.17E-03$ Nmol CH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, Point 2: $1.55E-02 \pm 2.64E-03$ Nmol CH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, Point 3:

1 .47E-02±1.75E-03Nmol CH₄.mL⁻¹.mgSTV⁻¹, presenting satisfactory values for the evaluation of the methanogenic activity during the incubation period.

Keywords: Retiro Baixo Reservoir; methanogenic activity; methanogenesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Indicadores socioeconômicos do setor mineral brasileiro.....	25
Figura 2 -	Mapa Geológico Simplificado do Quadrilátero Ferrífero.....	26
Figura 3 -	Mina Córrego do Feijão, em Brumadinho (MG).....	27
Figura 4 -	Vista geral do empreendimento da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo.....	30
Figura 5 -	Ciclo do carbono em ambientes aquáticos	31
Figura 6 -	Processo de formação de metano.....	33
Figura 7 -	Rio Paraopeba e reservatório de Retiro Baixo com a localização dos pontos de amostragem.....	42
Figura 8 -	Esquema de organização das amostras para análise em triplicata....	50
Figura 9 -	Conjunto utilizado para injeção de metano no cromatógrafo.....	52
Figura 10 -	Entrada de injeção de metano no cromatógrafo.....	52
Figura 11 -	Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas	56
Figura 12 -	Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas.....	57
Figura 13 -	Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas.....	58
Figura 14 (a) -	Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na campanha 1.....	60
Figura 14 (b) -	Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na campanha 2.....	60
Figura 14 (c) -	Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na campanha 3.....	60
Figura 15 -	Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 1.....	62
Figura 16 -	Consumo de DQO no Ponto 1 da Campanha 5.....	63
Figura 17 -	Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 2.....	64
Figura 18 -	Consumo de DQO ao longo do tempo de incubação das amostras, para o Ponto 1 e Ponto 2.....	65
Figura 19 -	Consumo de DQO no Ponto 2 da Campanha 5.....	66

Figura 20 -	Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 3.....	67
Figura 21 -	Consumo de DQO no Ponto 3 da Campanha	68
Figura 22 -	Curvas referentes a concentração de metano nas réplicas do Mix C1 ajustados ao modelo de Gompertz modificado.....	69
Figura 23 -	Curvas referentes a concentração de metano nas réplicas do Mix C2 ajustados ao modelo de Gompertz modificado.....	70
Figura 24 -	Curvas referentes a concentração de metano nas réplicas do Mix C3 ajustados ao modelo de Gompertz modificado.....	70
Figura 25 -	Dados da concentração de metano nas réplicas do Ponto1 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz.....	72
Figura 26 -	Dados da concentração de metano nas réplicas do Ponto2 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz.....	73
Figura 27 -	Dados da concentração de metano nas réplicas do Ponto 3 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados técnicos do sistema de geração de energia.....	29
Tabela 2 - Profundidade dos pontos de coleta	41
Tabela 3 - Dados referentes as coletas de amostras realizadas em campo.....	43
Tabela 4 - Soluções usadas como fonte de carbono para inoculação.....	45
Tabela 5 - Soluções estoque utilizadas para compor o meio anaeróbio usado nos frascos de inoculação.....	45
Tabela 6 - Composição nutricional do Meio Metanogênico.....	46
Tabela 7 - Esquema de coleta e análise do sedimento.....	47
Tabela 8 - Periodicidade das análises realizadas durante o experimento.....	48
Tabela 9 - Procedimento experimental para a construção de todos os frascos anaeróbios.....	49
Tabela 10 - Periodicidade das análises realizadas durante o experimento.....	50
Tabela 11 - Condições cromatográficas do GC/FID, utilizadas na análise de CH ₄ ...51	
Tabela 12 - Média dos valores das triplicatas das análises sólidos das amostras de "Mix"	54
Tabela 13 - Média dos valores das triplicatas das análises sólidos do Ponto 1.....	55
Tabela 14 - Média dos valores de Sólidos Suspensos do Ponto 2.....	56
Tabela 15 - Média dos valores de Sólidos Suspensos do Ponto 3.....	58
Tabela 16 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO.....	59
Tabela 17 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO.....	63
Tabela 18 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO do Ponto 2.....	63
Tabela 19 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO do Ponto 3.....	66
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz para as amostras do "Mix"	69
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz.....	71
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz.....	71
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz.....	72

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais S.A
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FID	Detector por Ionização de Chama
GPS	Global Positioning System
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das guas
IPCC	Intergovernamental Painel on Climate Change
K*	Taxa de decaimento específico de consumo de matéria orgânica
MON	Matéria orgânica natural
OD	Oxigênio Dissolvido
PAC	Programa de Aceleração do Crescimento
P* médio	Taxa Específica da concentração máxima de metano
RPPNs	Reservas Particulares do patrimnio Natural
SIAM	Sistema Integrado de Informação Ambiental
STV	Sólidos Totais Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVO GERAL.....	22
2.1	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	22
3	JUSTIFICATIVA	23
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
4.1	A IMPORTÂNCIA DA MINERAÇÃO DE FERRO NO MUNDO.....	24
4.2	MINA CÓRREGO DO FEIJÃO	25
4.3	RIO PARAPEBA.....	27
4.4	RESERVATÓRIO DO RETIRO BAIXO	28
4.5	CICLO DO CARBONO EM RESERVATÓRIOS.....	30
4.6	METANOGENESE: PROCESSOS E MICRORGANISMOS	32
4.6.1	Hidrólise.....	33
4.6.2	Acidogênese	34
4.6.3	Acetogenese	35
4.6.4	Metanogênese.....	35
4.7	ATIVIDADE METANOGENÉTICA.....	36
4.8	IMPORTÂNCIA DO MONITORAMENTO DA ATIVIDADE METANOGENÉTICA EM ÁGUA DOCE.....	37
4.9	PRODUÇÃO DE METANO EM RESERVATÓRIOS: ORIGEM E PROCESSOS.....	38
5	MATERIAL E MÉTODOS	41
5.1	ATIVIDADE METANOGENÉTICA ESPECÍFICA	44
5.1.1	Preparo de Soluções Utilizadas.....	44
5.1.2	Preparo do Meio Basal para a Condição Metanogênica.....	46
5.1.3	Inóculo.....	47
5.1.4	Atividade Metanogênica dos Micro-Organismos Presente no Sedimento.....	47
5.1.5	Inoculação dos Frascos.....	48
5.1.6	Cromatografia Gasosa Para Leitura De Metano.....	51
5.1.7	Teor de Sólidos Totais, Voláteis e Fixos.....	53
5.1.8	Estimativa Da Concentração De Metano.....	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54

6.1	ANÁLISE DE SÓLIDOS	54
6.2	TAXA DE DECAIMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	59
6.3	CONCENTRAÇÃO DE METANO.....	68
7	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77
	APÊNDICE.....	85

1 INTRODUÇÃO

O rio Paraopeba banha o estado de Minas Gerais, sua nascente localiza-se ao sul do município de Cristiano Ottoni e sua foz está na represa de Três Marias. A extensão deste rio é de 510 km e sua bacia cobre 13 643 km² e 35 municípios. Seus principais afluentes são o rio Macaúbas, o rio Camapuã, o rio Betim, o rio Manso e o ribeirão Serra Azul. Estes três últimos cursos de água são represados para formação dos três reservatórios que compõem o Sistema Paraopeba: Sistema Vargem das Flores, Sistema Rio Manso e Sistema Serra Azul, respectivamente. O Rio Paraopeba é um dos principais afluentes do rio São Francisco (IGAM, 2007).

A Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba é responsável pelo fornecimento de aproximadamente 53% do abastecimento de água da região metropolitana de Belo Horizonte, por meio dos sistemas Várzea das Flores, Serra Azul e Rio Manso. Na região do Alto Paraopeba, das atividades econômicas instaladas na bacia, destacam-se a exploração mineral, siderurgias, indústria petroquímica e automobilística, produção de bebidas, geração hidrelétrica, pecuária e agricultura (LARA; MELO, 2017).

A Bacia destaca-se por ser uma área de transição entre Cerrado e Mata Atlântica e abrigando diversas espécies da fauna e flora, algumas já ameaçadas de extinção. Encontra-se ainda na bacia Reservas Particulares do Patrimônio Natural (RPPNs), Unidades de Conservação como o Parque Estadual da Serra do Rola Moça e ainda outras reservas ambientais como a Gruta Rei do Mato, em Sete Lagoas, e área de proteção ambiental Vargem das Flores, em Contagem (CIBAPAR, 2008).

Ao longo da Bacia do Rio Paraopeba, a maior parte das licenças ambientais liberadas para uso do solo referem-se às atividades de mineração (28%), seguido pelas atividades de gerenciamento de resíduos e serviços como geração de energia e abastecimento de água (26%) e atividades industriais (18%) que inclui a indústria de produtos minerais não metálicos, a siderurgia e a metalurgia (SISEMA, 2021).

As atividades de mineração e de indústrias de processamento de minério causam um aumento da poluição por metais nas águas e nos solos, porém a eficiência das operações de mineração, faz com que a perda desses metais para o meio ambiente seja baixa. No entanto, os impactos localizados podem ser visíveis na atmosfera, nos corpos d'água, em solos e sedimentos como poluentes difusos (TEPAVITCHAROVA *et al.*, 2010).

Em ambientes aquáticos, o ciclo biogeoquímico do carbono, ocorre por dois processos distintos, pelo processo aeróbio caracterizado pela fotossíntese e respiração aeróbia e zonas oxidadas do compartimento pedológico) e por processos de respiração anaeróbia, como a metanogênese, sendo responsável pela mineralização e degradação da matéria orgânica (WETZEL; LIKENS, 1995).

No processo de metanogênese, as bactérias fermentativas metabolizam matéria orgânica dissolvida, libertando ácidos orgânicos (ex. ácido acético, fórmico, propiônico, butírico, valérico, capróico, etc.), H_2 CO_2 . Estes ácidos orgânicos, tais como o fórmico e o acético, e o H_2 , atuam como doadores de elétrons para as arqueias metanogênicas, que utilizam o CO_2 no processo de respiração anaeróbia e produzem CH_4 (NICOLAU, 2010).

As arqueias metanogênicas responsáveis pela metanogênese possuem numerosas aplicações, no processo de redução de compostos orgânicos complexos (LE MER; ROGER, 2001), na remoção de metais poluentes (CHEN; WANG, 2008), na degradação de compostos xenobióticos (ZYLSTRA; GIBSON, 1991) e no tratamento de esgotos (ABREU, 2007) e efluentes industriais (SAYER; GADD, 2001).

Em ambientes aquáticos a existência de substâncias poluentes, presente na água e no sedimento de fundo dos rios e reservatórios, podem tornar-se agentes inibidores da metanogênese, uma vez que essas substâncias passam por transformações químicas, variações de pH e quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, tornando-as mais nocivas ao ambiente, como mostram estudos realizados com ácidos voláteis (MCCARTY; MCKINNEY, 1961), fenóis (NEUFELD; MACK; STRAKEY, 1980) e metais pesados (GOYER; CLARKSON, 2001).

Altas concentrações nitrato, oxigênio (FIELDS; AGARDY, 1971) e enxofre (KHAN; TROTTIER, 1978), inibem a atividade metanogênica, sendo responsáveis pela mortandade de peixe e vida aquática, uma vez que, não ocorre a remoção de nutrientes e matéria orgânica por meio dos processos biológicos, a água fica supersaturada de agentes poluentes, o que muitas vezes provoca a morte do curso d'água.

Com a ruptura da barragem I de rejeitos da Mina Córrego do Feijão, no dia 25/01/2019, houve a liberação de cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeito de minério de ferro composto de alguns oligoelementos, como Ba, Pb, As, Sr, Fe, Mn e Al (VERGILIO *et al.*, 2020).

Em 01/02/2019, iniciou-se o monitoramento do Reservatório de Retiro Baixo/MG. O presente trabalho tem o intuito de dar continuidade ao monitoramento com a coleta dos sedimentos de fundo, realizando análises de avaliação da atividade metanogênica, a fim de identificar se houve influência do rejeito lançado pela Barragem na atividade metanogênica acetoclástica e hidrogenotrófica presente nos sedimentos de fundo do reservatório de Retiro Baixo.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo é avaliar a atividade metanogênica, antes e após a ruptura da barragem, presente em sedimentos no reservatório da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, situada no Rio Paraopeba, por um período de tempo 01/02/2019 a 20/12/2021, em intervalos de 3 meses.

2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

Para que o objetivo geral seja alcançado, os objetivos específicos são:

- a) Realizar análises qualitativas do sedimento de fundo (sólidos totais voláteis e solúveis),
- b) Realizar ensaios de Atividade Metanogênica da microbiota do sedimento,
- c) Avaliar a produção de metano e consumo de matéria orgânica (DQO) nos cultivos microbianos.

3 JUSTIFICATIVA

Na manhã do dia 25/01/2019, o Brasil via-se diante de um dos maiores acidentes de trabalhos já registrados no país, com o rompimento da barragem de rejeito de minério de ferro da Mineradora Vale do Rio Doce, a Barragem I da Mina Córrego do Feijão localizada na cidade de Brumadinho (MG). Segundo a empresa Vale 2019a, a mesma encontrava-se inativa (não recebia rejeitos), não tinha a presença de lago e não existia nenhum outro tipo de atividade operacional em andamento.

A ruptura da barragem liberou cerca de 12 milhões de metros cúbicos de rejeito de minério de ferro na bacia do Rio Paraopeba, o rejeito percorreu 300 km, afetando 18 municípios e 944 mil pessoas (VALE, 2019a).

Com o derramamento de rejeito da Mina I do Córrego do Feijão, observou-se ao longo do curso d'água, que a lama causou diversos danos de diferentes proporções e extensão, desde a perda irreparável de vidas humanas, a modificação do cenário ambiental com a perda da qualidade das águas, a morte de espécies bióticas, bem como o impacto no dia a dia das famílias que tiravam seu sustento da pesca, da criação de animais, de lavouras e do lazer no rio comprometidos pelo derramamento da lama (VALE, 2019b).

Devido ao cenário apresentado após o rompimento da barragem I do Córrego do Feijão e a importância dos processos anaeróbios para a ciclagem de nutrientes e matéria orgânica, tornou-se de alta relevância a caracterização da atividade metanogênica nos sedimentos depositados ao longo do Reservatório de Retiro Baixo, Rio Paraopeba, para determinar se houve impactos no potencial metanogênico do sedimento e, portanto, na mineralização anaeróbia da matéria orgânica.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A IMPORTÂNCIA DA MINERAÇÃO DE FERRO NO MUNDO

O principal uso do minério de ferro é na siderurgia, seja diretamente na produção de ferro-gusa, seja em redução direta para produção de ferro-esponja ou nas plantas de produção de sinter e de pelotas (BNDES, 2014). O minério de ferro, é a matéria-prima do aço, que é usado na produção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte, linhas de transmissão de energia elétrica, como elemento estrutural para a construção de edifícios e casas, além de possuir uma infinidade de outras aplicações.

A extração de minério de ferro é uma atividade presente na maior parte dos países, os dez maiores produtores mundiais de minério de ferro são China, Brasil, Índia, Alemanha, Rússia, Austrália, Ucrânia, Irã, Portugal, EUA (GLOBAL IRON ORE MINNING, 2017). O ferro é um dos elementos mais abundantes na Terra, correspondendo a cerca de 30% da composição química do planeta. Porém, apenas cerca de 4% da crosta superior é composta por ferro (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

Segundo o Instituto Brasileiro de Museus (IBRAM) (2019), o Brasil é o segundo maior produtor global de minério de ferro produzindo no ano de 2019 (410 milhões de toneladas de minério de ferro), ocupando a segunda posição no ranking de reservas. Sob o solo brasileiro há pelo menos 29 bilhões de toneladas de minério a ser extraído, sendo responsável pela geração de 2,1 milhões de empregos diretos e indiretos, como pode-se observar na Figura 1, onde vemos a distribuição dos indicadores socioeconômicos do setor mineral brasileiro.

Figura 1 - Indicadores socioeconômicos do setor mineral brasileiro.



Fonte: IBRAM (2019).

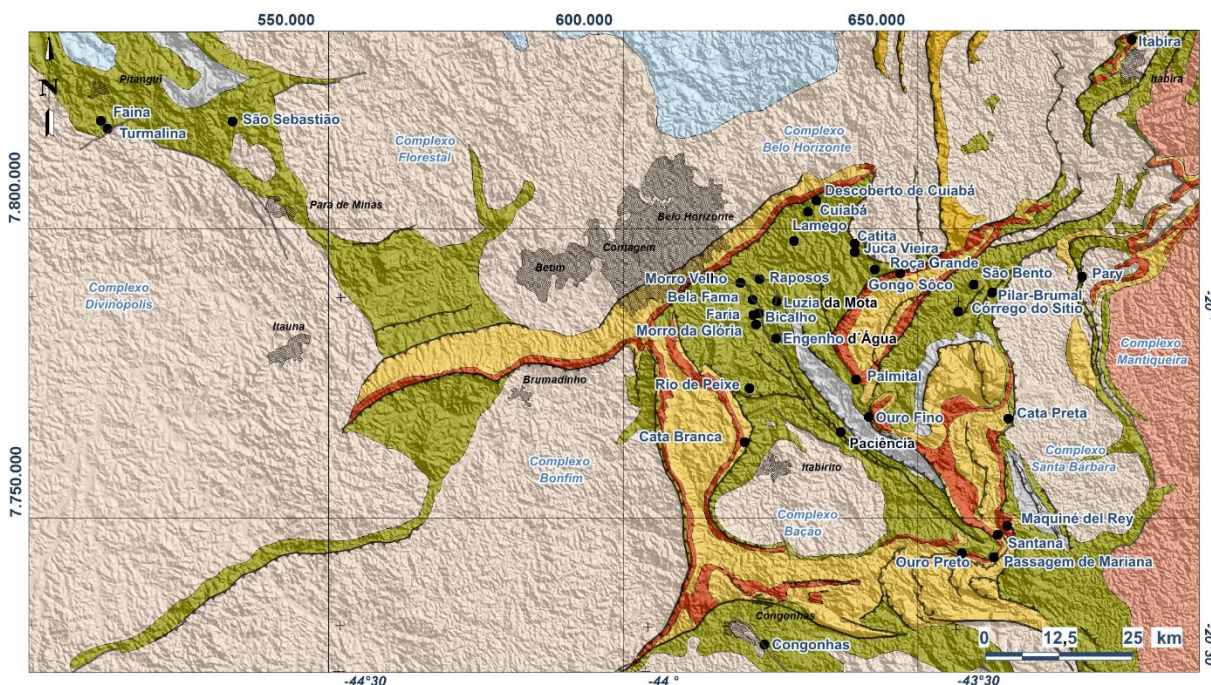
No Brasil, as principais regiões produtoras de minério de ferro são: Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, Nova Aurora (Porteirinha, MG), região de Conceição do Mato Dentro (MG), Província Mineral de Carajás no Pará, e a região de Corumbá (Urucum) no Mato Grosso. Em 1º de junho de 1942 criou-se a estatal Companhia Vale do Rio Doce, tornando-se uma empresa privada em 6 de maio de 1997. A Vale é hoje uma empresa privada que figura entre as maiores mineradoras globais, estando presente em cerca de 30 países (VALE, 2019b).

4.2 MINA CÓRREGO DO FEIJÃO

A Mina Córrego do Feijão, situada no município de Brumadinho (MG) iniciou suas atividades no ano de 1956 por meio da Cia de Mineração Ferro e Carvão, que em 1977, passou para o controle da Ferteco Mineração e desde 2003 é dirigida pela Vale (SIAM, 2018). Quanto à mineralogia, predomina hematitas martíticas com magnetitas relictuais e a lavra é feita a céu aberto. Algumas das mais importantes unidades que compõem a coluna litoestratigráfica do Quadrilátero Ferrífero estão

presentes na área das minas Córrego do Feijão (SIAM, 2018), conforme observado na Figura 2.

Figura 2 – Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero.



Fonte: CODEMGE (2018).

O Sistema Córrego do Feijão está localizado na Mina do Feijão, ao Alto do Curso da Bacia do rio Paraopeba, nas cabeceiras do ribeirão Ferro-Carvão, afluente pela margem direita do Paraopeba, em terras do município de Brumadinho. Com relação aos recursos hídricos, o empreendimento está inserido na bacia hidrográfica do rio Paraopeba, um dos principais tributários do alto rio São Francisco e localizada nas sub-bacias dos ribeirões Casa Branca e Ferro-Carvão (SIAM, 2018).

A Barragem 1 da mina do Córrego do Feijão foi instalada em 1976, para a contenção de rejeitos de minério de ferro. Armazenava 12,7 milhões de metros cúbicos de rejeitos cujas características eram uma mistura de óxido de ferro, água e areia (VALE, 2019).

No cadastro nacional da Agência Nacional de Mineração (2019), a barragem do Córrego do Feijão era classificada como uma estrutura de pequeno porte com baixo risco e alto dano potencial.

A Barragem 1 da mina Córrego do Feijão (Figura 3), fora construída pelo método de alteamento a montante, possuía uma altura de 86 metros e o comprimento

da crista era de 720 metros. Os rejeitos dispostos ocupavam uma área de 249,5 mil metros quadrados e o volume disposto era de 11,7 milhões de metros cúbicos. A barragem não recebia rejeitos desde 2014 e em dezembro de 2018, a Vale obteve licença para o reaproveitamento dos rejeitos dispostos na barragem e encerramento de atividades da barragem (VALE, 2019).

Figura 3 - Mina Córrego do Feijão, em Brumadinho (MG), em 2008.



Fonte: DUAILIBI (2019).

4.3 RIO PARAPEBA

O rio Paraopeba possui sua nascente em Cristiano Ottoni. Sua extensão é de 510 km e sua bacia cobre 13643 km² e 35 municípios, com volume total de água outorgada de 2.558,88 m³/h. Sua foz está na represa de Três Marias, no município de Felixlândia, ambos em Minas Gerais. Seus principais afluentes são o rio Macaúbas, o rio Camapuã, o rio Betim, o rio Manso e o ribeirão Serra Azul. Estes três últimos cursos de água são represados para formação dos três reservatórios que compõem o Sistema Paraopeba: Sistema Vargem das Flores, Sistema Rio Manso e Sistema Serra Azul, respectivamente (IGAM, 2007).

Segundo Polignano e Lemos, (2020) das atividades econômicas instaladas na bacia são destaque a exploração mineral, siderurgias, indústria petroquímica e automobilística, produção de bebidas, serviços, geração hidrelétrica, pecuária e agricultura.

A bacia do rio Paraopeba tem área de drenagem de 13.640km², sendo que a montante do ribeirão Ferro Carvão, onde houve a ruptura da barragem possui uma área de 4.000km². O Ribeirão Ferro Carvão é o afluente pela margem direita do rio Paraopeba, e sua bacia tem área de 32,8 km², com vazão média em sua foz de 600L/s. Está localizado na região central do estado de Minas Gerais e é um afluente da margem direita do rio São Francisco, sendo um dos formadores do reservatório da usina de Três Marias da CEMIG. Os principais usos da água da bacia do rio Paraopeba são: geração de energia elétrica; abastecimento público, abastecimento industrial, mineração e irrigação (CPRM, 2019).

A COPASA abastece 15 municípios a partir da captação da água bruta diretamente no leito do rio Paraopeba: Brumadinho, São João de Bicas, Mário Campos, Igarapé, Betim, Juatuba, Florestal, Esmeraldas, Maravilhas, Caetanópolis, Paraopeba, Pompeu, Curvelo, Felixlândia, Três Marias e parte da Região Metropolitana de Belo Horizonte (COPASA, 2019a; COPASA, 2019b).

Com o rompimento da Barragem I da Mina Córrego do Feijão e o recebimento de 11,7milhões de m³ de rejeito de minério, foi proibida a captação e utilização de água do rio Paraopeba, pois os parâmetros de controle da qualidade da água, tais como temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD) e turbidez, apresentaram valores elevados que dificultam o tratamento em estações de tratamento de água convencionais.

4.4 RESERVATÓRIO DO RETIRO BAIXO

O reservatório do Retiro Baixo encontra-se localizado no baixo curso do Rio Paraopeba, sub-bacia do São Francisco, entre os Municípios de Pompeu e Curvelo, latitude: 18° 53' 40" S e longitude: 44° 46' 54" W. Juntamente com a Usina Hidrelétrica Retiro Baixo é uma obra integrante do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) do governo, possui capacidade instalada de 82 MW, energia suficiente para atender

200 mil habitantes, que começou a operar comercialmente em Março de 2010 (ELETROBRAS FURNAS, 2022), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Dados técnicos do sistema de geração de energia.

Barragem		Reservatório	
Tipo	terra /enroscamento	Área inundada	22,58 km ²
Altura Máxima	45 m	Cota máxima de inundação	616 m
Elevação total da crista	619 m	Volume útil	241.590 m ³
Extensão total da crista	1.351,67 m	Vida útil do reservatório	47 anos
Extensão da barragem de terra	910,67 m	Comprimento do reservatório	37.600 m
Extensão da barragem de enroscamento	370,7 m	Largura média do reservatório	706 m
Largura do topo do vertedouro	46,4 m	Profundidade média do reservatório	22 m

Fonte: ELETROBRAS FURNAS (2022).

O reservatório do Retiro Baixo (Figura 4) caracteriza-se por processos de inundação de fundo de vale e ocorrência de fluxos de retorno (remanso), potencializando a deposição de rejeito, favorecendo os efeitos de decantação/sedimentação, diluição e outros processos de decaimento intrínsecos ao aumento do tempo de detenção hidráulica (TDH) e ao acúmulo de substancial volume.

Figura 4. Vista geral do empreendimento da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo.



Fonte: RBE (2021).

4.5 CICLO DO CARBONO EM RESERVATÓRIOS

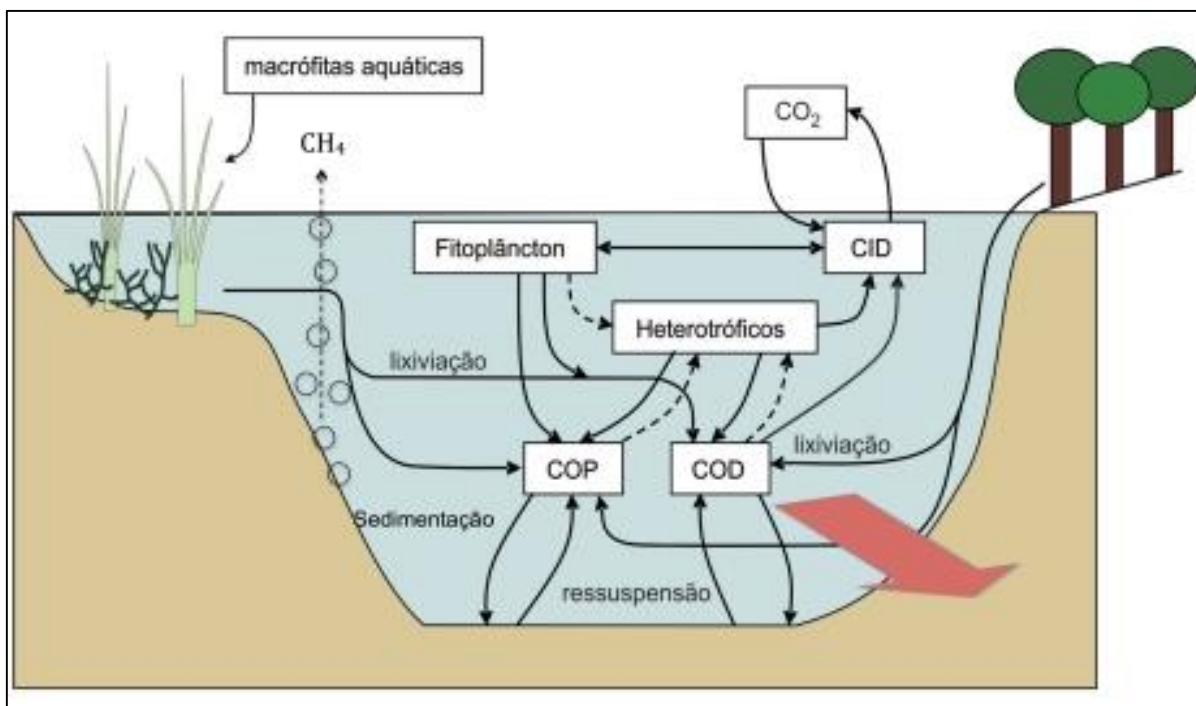
O ciclo do carbono regula a transferência do carbono entre a atmosfera e a litosfera (oceanos, rios e solo). O CO_2 que é solúvel em água, é trocado entre a atmosfera e a hidrosfera pelo processo de difusão. Esta troca é contínua até o estabelecimento de um equilíbrio entre a quantidade de CO_2 na atmosfera acima da água e a quantidade de CO_2 na água (PINTO-COELHO, 2009).

O balanço do carbono descreve o ciclo da matéria orgânica em um ecossistema. O carbono entra no sistema via a fotossíntese que ocorre na zona eufótica, onde seres autótrofos absorvem CO_2 sendo assimilado na biomassa da vegetação, e liberam na atmosfera através da respiração o O_2 . O processo inverso é a respiração pela qual seres juntamente com o de degradação, regem o ciclo entre as formas de carbono predominantes, carbono orgânico e inorgânico (MANNICH, 2013).

O carbono presente em ambientes aquáticos provém de fontes distintas (Figura 5), entre as quais estão: poluição pontual de matéria orgânica, metabolismo e

morte de plantas e de organismos aquáticos, dissolução de carbono atmosférico, e escoamento superficial da bacia de drenagem (IHA, 2021).

Figura 5. Ciclo do carbono em ambientes aquáticos.



Fonte: Amado (2014).

Em ecossistemas aquáticos, encontramos o carbono orgânico dissolvido, o carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico particulado, nos sedimentos e na biota aquática. Sendo que a maior parte do carbono se encontra na forma inorgânica, em equilíbrio com os produtos do ácido carbônico e pequena parcela ocorre na forma orgânica e ainda, uma menor fração como constituinte da biota (WETZEL, 1983).

A maior parte da matéria orgânica encontra-se no fundo dos corpos d'água, no sedimento de fundo de reservatórios, região onde a concentração de oxigênio é menor, favorecendo a decomposição anaeróbica dessa matéria orgânica, regida por diferentes tipos de metabolismos dependendo, por exemplo do aceptor final de elétrons.

De acordo com Zumstein e Buffle (1989), a matéria orgânica natural (MON) pode ser dividida em duas grandes categorias: matéria orgânica lábil (ainda passível de degradação) e matéria orgânica refratária (compostos estáveis). A matéria orgânica refratária pode ser dividida ainda em duas classes, diferenciando-se pela estrutura química: matéria orgânica refratária pedogênica (caracteriza-se pela

estrutura química com um grupo funcional aromático, com origem geralmente no solo) e matéria orgânica refratária aquagênica (caracteriza-se pela estrutura química com uma cadeia alifática, com origem da biota aquática).

Segundo Wuebbles e Hayhoe (2002), a produção de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) estão intimamente ligadas à disponibilidade de matéria orgânica e aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato e sulfato), que são usados nos processos de obtenção de energia por microrganismos.

Na ausência ou não predominância dos aceptores de elétrons supracitados, ocorre a metanogênese, ou seja, a mineralização da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono. A maior parte do metano presente na atmosfera é de origem biogênica, proveniente do processo de metanogênese realizado pelas arqueias metanogênicas, sendo o principal produto da decomposição da matéria orgânica em ambientes tropicais (BASTVIKEN, 2009).

A degradação da matéria orgânica pelos microrganismos é termodinamicamente favorecida nas reações oxidativa, porém na ausência de elementos oxidantes, a matéria orgânica é decomposta por outros processos fermentativos e pela metanogênese, produzindo CH_4 e CO_2 (LIIKANEN, 2002).

O metano é produzido nos sedimentos anaeróbios (BARTLETT; HARRISS, 1993; RUDD; HAMILTON, 1980) e pode representar uma significativa fonte de carbono para as cadeias aquáticas em ambientes óxicos (SANSEVERINO *et al.*, 2013).

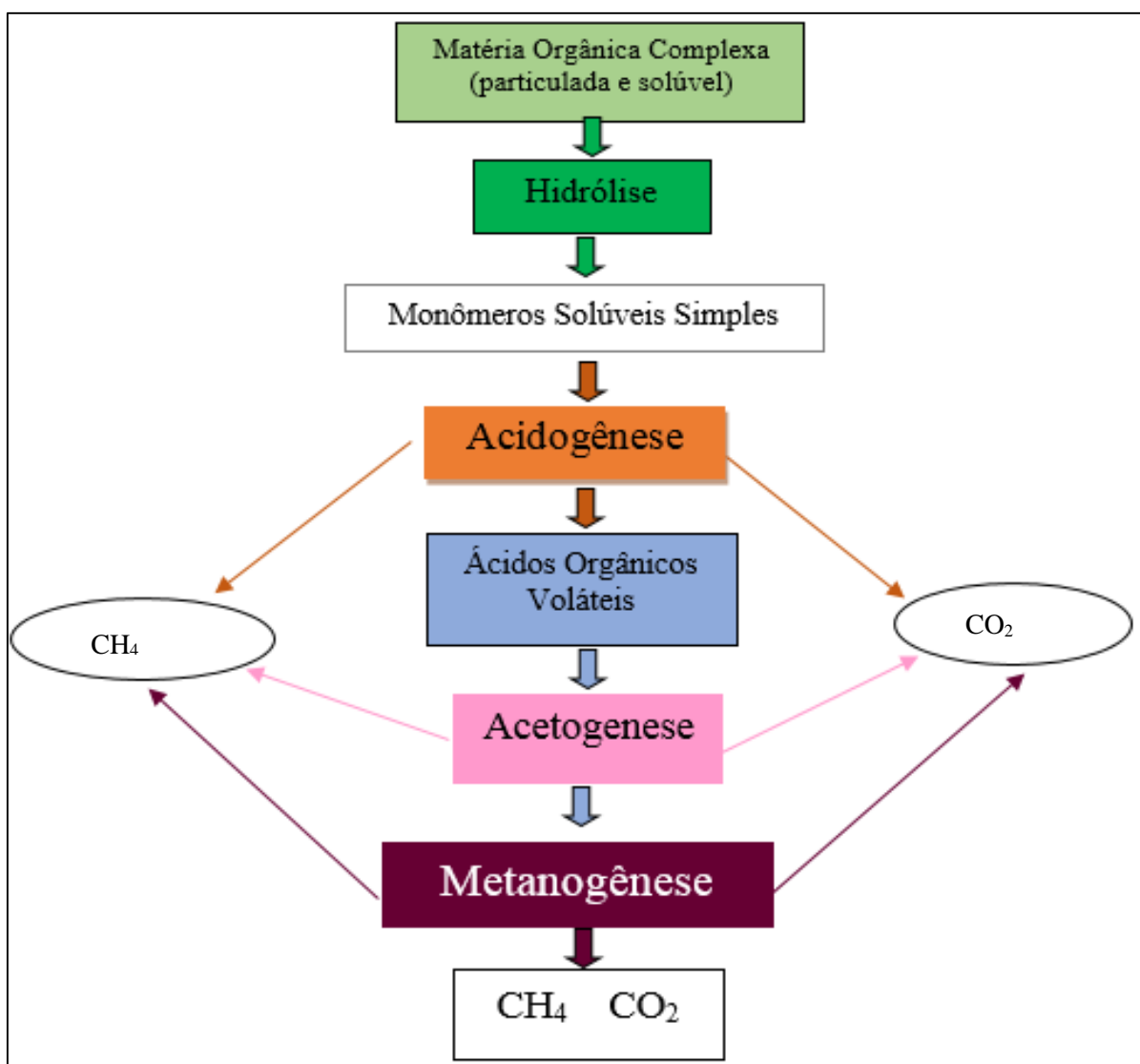
4.6 METANOGÊNESE: PROCESSOS E MICRORGANISMOS

A degradação anaeróbia da matéria orgânica é realizada por um consórcio microbiano, onde a matéria orgânica, em ausência de oxigênio molecular, é convertida em subprodutos dependentes da presença de outros aceptores finais de elétrons.

O processo de formação do metano é específico de ambientes em que outros aceptores de elétrons, como O_2 , NO_3^- , Mn^{+4} , Fe^{+3} , SO_4^{-2} , e 1988stejam ausentes ou em baixa concentração, não oferecendo concorrência, e também de uma quantidade de substrato suficiente para que a reação ocorra (BASTVIKEN; EJLERTSSON; TRANVIK, 2002).

O processo ocorre em quatro etapas, realizadas por grupos distintos de micro-organismos, em que a matéria orgânica complexa é sequencialmente convertida, através de compostos intermediários, a metano e dióxido de carbono (Figura 6) (TOERIEEN; THIELE; PRETORIUS, 1970).

Figura 6 - Processo de formação de metano



Fonte: Adaptado de Lettinga *et al.* (1996).

4.6.1 Hidrólise

A hidrólise ocorre através da ação de enxoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas, tais como as das famílias *Streptococcaceae* e *Enterobacteriaceae* que anexam-se à partícula, libertam enzimas para a sua

vizinhança e beneficiam assim dos produtos solúveis liberados na reação enzimática (BATSTONE *et al.*, 2002).

As bactérias fermentativas hidrolíticas convertem, por meio da ação de exoenzimas, materiais complexos como polímeros (proteínas, lipídios, carboidratos) em compostos solúveis simples, em monômeros. As proteínas são convertidas em aminoácidos, lipídios solúveis em ácidos graxos voláteis e os carboidratos em açúcares simples. Podemos dividir as bactérias hidrolíticas que mais se destacam em três categorias:

- Produtoras de lipase para degradação de lipídeos e ácidos graxos;
- Produtoras de proteases para degradação de proteínas e aminoácidos;
- Produtoras de amilases para degradação de polissacarídeos e açúcares menores.

Segundo Chernicharo (2007), fatores como composição e temperatura do substrato, o tamanho das partículas, a concentração de amônio, concentração de produtos da hidrólise (ex: ácidos orgânicos voláteis), impactam o grau e a taxa em que um substrato é hidrolisado.

4.6.2 Acidogênese

Os produtos solúveis em água oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células e convertidos em diversos compostos mais simples, que são então excretados pelas células. Dentre os compostos produzidos incluem-se ácidos graxos voláteis, álcoois, CO₂ e hidrogênio.

A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias como por exemplo: *Clostridium*, *Bifidobacterium* e *Lactobacillus*, entre outras, sendo a maioria das bactérias acidogênicas anaeróbias estritas, mas cerca de apenas 1% desse grupo são de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Os produtos metabólicos gerados pela ação das bactérias acidogênicas são importantes substratos para as bactérias acetogênicas e para as arqueias metanogênicas.

4.6.3 Acetogênese

A acetogênese é a etapa em que os ácidos orgânicos de cadeia longa e os ácidos orgânicos voláteis, são degradados originando dióxido de carbono, hidrogênio e acetato. Este processo pode ser tanto autotrófico (utilização de hidrogênio e CO₂ como fonte de carbono para a síntese celular) ou heterotrófico (utilização de substratos orgânicos como fonte de carbono) (KISPERGHER, 2013).

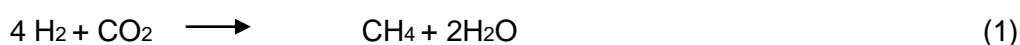
Segundo Nogueira (1986), 50% do demanda química de oxigênio (DQO) biodegradável é convertida em propionato e butirato, que serão posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas.

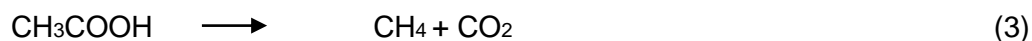
As bactérias acetogênicas são responsáveis por oxidar os compostos formados na acidogênese, formando substratos para ação da arqueias metanogênicas - o acetato, hidrogênio, formiato e o gás carbônico.

4.6.4 Metanogênese

A metanogênese é a etapa final do processo de mineralização da matéria orgânica em ambientes anaeróbios (ZINDER, 1993). A metanogênese é realizada por arqueias metanogênicas estritamente anaeróbias que convertem ácidos orgânicos simples, por exemplo, o ácido acético e formiato e o hidrogênio, em CH₄.

O processo de metanogênese ocorre de formas distintas, de acordo com o substrato utilizado, a metanogênese hidrogenotrófica, usa H₂ para a redução do CO₂ (eq.1) ou compostos como formiato (eq. 2); a metanogênese acetoclástica, onde o acetato é o substrato (eq.3); e por fim a metilotrófica, que produz CH₄ através do uso de compostos metilados, como metanol ou metilaminas (FENCHEL *et al.*, 2012).





O processo de metanogênese tem relação direta com a concentração de oxigênio, competição pelo substrato, disponibilidade de matéria orgânica e temperatura (BORREL *et al.*, 2011).

Existem duas faixas características de temperatura para o crescimento das arqueias metanogênicas, a mesofílica entre 15 a 40°C e a termofílica entre 55 a 65 °C, e o pH ideal encontra-se 6,8 a 7,2. A ocorrência de metanogênese em sedimentos rasos, sofre maior interferência da temperatura do que em sedimentos profundos, desde que a variação de temperatura diminua com a profundidade do lago, (ZEIKUS; WINFREY, 1976), pois as baixas temperaturas limitam o processo hidrogenotrófico, considerando esse aspecto, os sedimentos mais rasos sofrem uma maior influência (BORREL *et al.*, 2011).

4.7 ATIVIDADE METANOGENÉTICA

A metanogênese desempenha um importante papel no ciclo do carbono, pois promove um meio para que o carbono não se acumule em depósitos anaeróbios e retorne a atmosfera, na forma de dióxido de carbono ou metano.

As arqueias metanogênicas desempenham duas funções primordiais: elas produzem gás metano possibilitando a remoção do carbono orgânico do ambiente anaeróbio, além de utilizarem o hidrogênio/formiato, favorecendo o ambiente para que as bactérias acidogênicas fermentem compostos orgânicos com a produção de ácido acético, o qual é convertido em metano (BASTVIKEN, 2009; NARIHIRO; SEKIGUCHI, 2011).

Ecossistemas aquáticos continentais (lagos, rios e reservatórios) têm papel importante na análise do ciclo global do carbono quanto aos processos de emissão e produção de metano para a atmosfera. A produção de CH₄ em sedimentos aquáticos é comum; primeiro o gás é produzido em zona anaeróbia, sendo a maior parte oxidada na coluna d'água a CO₂ pelas bactérias metanotróficas e somente uma pequena parte é emitida para atmosfera (RUDD; TAYLOR, 1980).

No balanço de ecossistemas aquáticos, o carbono oriundo da fase terrestre da bacia hidrográfica (ou alóctone) pode ser degradado na coluna d'água, armazenado nos sedimentos, emitido para a atmosfera ou exportado para outros corpos de água na rede drenagem até chegar aos oceanos (TRANVIK *et al.*, 2009).

Filogeneticamente as arquéias metanogênicas estão divididas em cinco ordens *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanosarcinales*, *Methanopyralies* e *Methanomicrobiales* (BOONE; WHITMAN; ROUVIÈRE, 1993; GARCIA; PATEL; OLLIVIER, 2000). De acordo com Garcia, Patel e Ollivier (2000) são 83 espécies descritas, separadas em três grupos nutricionais dentro de cinco ordens referidas, sendo:

- a) 56 espécies hidrogenotróficas que oxidam H_2 e reduzem o CO_2 para formar metano, dentre as quais 38 espécies também oxidam o ácido fórmico a metano; este grupo inclui a maioria de espécies das famílias *Methanobacteriaceae* e *Methanomicrobiaceae* (KLEIKEMPER *et al.*, 2005).
- b) 19 espécies que utilizam compostos metilados, das quais 13 são metilotróficas obrigatórias;
- c) 8 são espécies que utilizam o ácido acético para a formação de metano, das quais s uma é acetotrófica obrigatória, como *Methanosaeta sp.*
- d) Há também a versátil *Methanosarcina sp* que utiliza acetato, hidrogênio/formiato e compostos metilados para a produção de metano. *sp. Methanosarcina sp.*

4.8 IMPORTÂNCIA DO MONITORAMENTO DA ATIVIDADE METANOGENICA EM ÁGUA DOCE

O metano é um gás traço, com baixa solubilidade, que possui a propriedade de absorver a radiação infravermelha. A sua degradação na atmosfera ocorre pelos processos de fotoxidação e pelo radical hidroxila ($OH\cdot$). Possui um tempo de residência na atmosfera estimado de 8 a 12 anos, e seu potencial de efeito estufa é cerca de 23 vezes maior que o CO_2 (BASTVIKEN, 2009).

Os dois mecanismos conhecidos pelos quais o CH_4 biogênico é gerado em ambientes aquáticos são a fermentação do acetato e a redução do CO_2 (ALMEIDA,

2018, MAROTTA, 2006). O dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) são os dois principais gases de efeito estufa cuja concentração na atmosfera está crescendo continuamente, causando um aumento na temperatura média do ar (IPCC, 2013).

Cerca de 25% de todas as fontes de CH_4 estão associadas a mineração e combustão de combustíveis fósseis ou com queima de biomassa. Cerca de 69% das fontes são resultado de processos de microrganismos e outros 6% são devidos à produção química de CH_4 de material vegetal. Esta visão geral mostra que a maior parte do CH_4 se origina do metabolismo microbiano, mais precisamente da produção de CH_4 por arqueias metanogênicas (CONRAD, 2009).

O potencial para emissão de gases de efeito estufa como o CH_4 e o óxido nítrico (N_2O) aumenta em sistemas de água doce eutróficos, devido ao enriquecimento do nitrogênio nesses ambientes (ROLAND *et al.*, 2010).

Nos ambientes aquáticos continentais (rios, riachos, lagos, lagoas, estuários, reservatórios, etc.), estudos recentes demonstram que esses ambientes são responsáveis pelo lançamento de cerca de 70% do CO_2 emitido de forma natural para a atmosfera, mesmo que representem apenas cerca de 20% da superfície dos continentes (RAYMOND *et al.*, 2013).

Tranvik *et al.* (2009) reportam que lagos e reservatórios são importantes para o transporte, transformação e armazenamento de grandes quantidades de carbono, em especial devido aos sedimentos (COLE *et al.*, 2007). O que faz com que, o carbono inorgânico dissolvido, tenha grande importância no estudo dos ciclos biogeoquímicos relacionados à troca de gás carbônico entre atmosfera e água, pois ele pode ser utilizado como um indicador de atividade biológica em comunidades aquáticas. Características físico-químicas e biológicas como troca de CO_2 com a atmosfera, velocidade do vento, pH, salinidade, profundidade, temperatura, remineralização, respiração e fotossíntese influenciam na concentração de DIC na água (MUDULI *et al.*, 2013).

4.9 PRODUÇÃO DE METANO EM RESERVATÓRIOS: ORIGEM E PROCESSOS

O metano é produzido nos sedimentos anóxicos (BARTLETT; HARRIS, 1993) e pode representar uma significativa fonte de carbono para as cadeias aquáticas em ambientes óxicos (SANSEVERINO *et al.*, 2013).

A emissão do CH₄ para a atmosfera pode ocorrer por difusão em meio aquoso por formação de bolha (MARINHO *et al.*, 2004) e pela liberação do CH₄ para a atmosfera pelo sistema lacunar das macrófitas aquáticas (ROGERS; WHITMANN, 1991).

A concentração de metano na atmosfera ocorre por diversas fontes que podem ser agrupadas em três categorias: biogênica, termogênica e pirogênica. As fontes biogênicas produzem metano através da atividade microbiana (metanogênicas) (CICERONE; OREMLAND, 1988). O CH₄ termogênico é formado em processos geológicos, sendo liberado para a atmosfera através da exploração de combustíveis fósseis. E o CH₄ pirogênico é produzido pela combustão incompleta de biomassa (por ex. incêndios) e combustíveis fósseis (KIRSCHKE *et al.*, 2013).

O transporte do gás ao longo da coluna d'água é realizado principalmente por dois processos: difusivo que é caracterizado pela difusão lenta do metano dissolvido através da coluna d'água e ebulitivo a emissão do metano ocorre através de bolhas que se formam no substrato (BELGER; FORSBERG; MELACK, 2011, CONRAD, 1996).

Quando a ocorrência de metanogênese é muito intensa, o gás metano produzido originalmente no sedimento segrega-se em bolhas devido a sua baixa solubilidade na água. Por outro lado, o CH₄ do sedimento difunde-se em direção à interface água-atmosfera. Durante esse processo, parte do CH₄ é oxidado por bactérias na região onde a concentração de O₂ é maior (sumidouro de CH₄), formando CO₂, e outra parte alcança a superfície e atinge a atmosfera. O metano então formado pode ser acumulado no sedimento ou dissolvido na coluna de água ou ser transferido para a atmosfera (JOYCE; JEWELL, 2003). Aproximadamente 90% do total de metano produzido pode ser oxidado a CO₂ na coluna de água pelas bactérias metanotróficas (LIIKANEN *et al.*, 2002).

Os principais parâmetros ambientais no fluxo do metano são: ocorrência de fluxo difusivo, troca de calor, vento, temperatura, pH da água, matéria orgânica, potencial de oxirredução, total de sólidos dissolvidos.

Em vista do exposto sabe-se que os reservatórios de água doce, contribuem significativamente para a emissão global antropogênica de CO₂ e CH₄ (TEODORU; PRAIRIE; DEL GIORGIO, 2011), pois é parte importante no balanço global de carbono. Recebem grande aporte de carbono alóctone (COLE *et al.*, 2007), possuem elevado tempo de residência hidráulica, representam uma importante área de deposição de carbono particulado (DOWNING, 2009).

Assim sendo após o rompimento da Barragem I do Córrego do Feijão, com a utilização do reservatório da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, como área de amortecimento da pluma de rejeito que se deslocou ao longo do Rio Paraopeba, faz-se necessário a avaliação da atividade metanogênica no sedimento de fundo do reservatório, com intuito de observar possíveis interferências causadas pela chegada do rejeito de minério de ferro a comunidade microbiana do reservatório.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho baseia-se em uma pesquisa exploratória para avaliar a ocorrência de atividade metanogênica no sedimento de fundo do reservatório do Retiro Baixo. Foram realizadas sete amostragens em três pontos representativos ao longo do reservatório. Como amostras para o experimento foi coletado sedimento no fundo do reservatório, em pontos denominados P1, P2 e P3 conforme apresentados na Tabela 2, em três diferentes profundidades: leito ou zona afótica profunda (m), profundidade média ou zona disfótica (m) e superficial de interface ar-água ou zona fótica (m), com intuito de verificar possíveis alterações ao longo do perfil do reservatório. Para a determinação da penetração da luz e/ou zona fótica utilizando Disco de Secchi.

Tabela 2 – Profundidade dos pontos de coleta

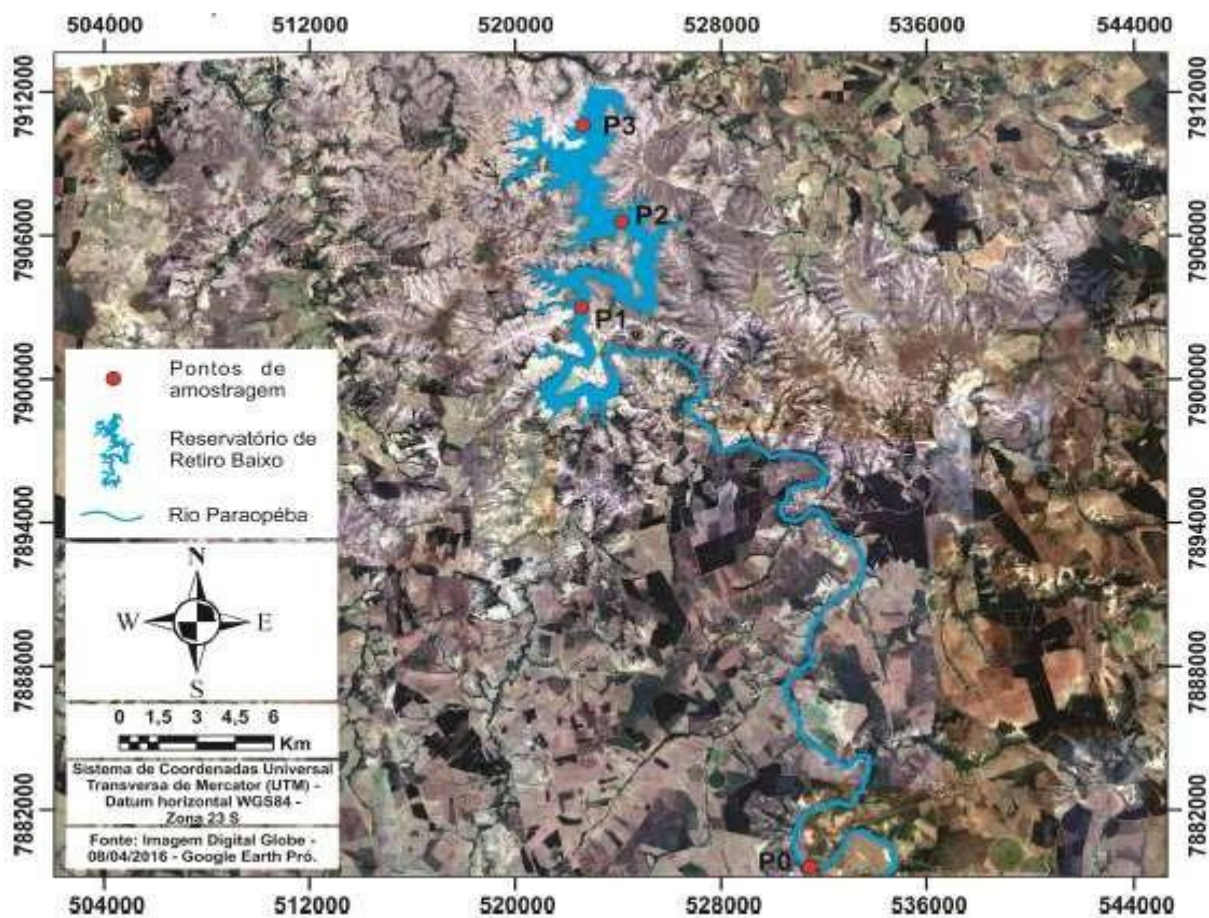
Profundidade da amostragem (m)	Campanhas de Amostragem						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
P1	13,4	14,05	7,60	8,00	8,55	7,15	9,85
P2	5,05	16,25	14,45	11,50	14,90	11,35	14,25
P3	19,50	21,60	21,55	29,90	29,90	27,35	20,55

Fonte: Autor

As coletas iniciaram-se 7 dias antes da possível data de chegada da pluma de rejeito ao reservatório (Campanha 1 - C1) 01/02/2019 e se estenderam trienalmente até o dia 20/12/2021(as demais campanhas).

Para avaliar a qualidade do sedimentos de fundo do reservatório, foram realizadas sete amostragens trimestrais e em três pontos representativos localizados dentro do reservatório de Retiro Baixo, onde o P1 fica próximo ao início ou zona fluvial, P2 na região central ou zona intermediária e P3 próximo ao vertedouro ou zona lacustre, conforme a Figura 7.

Figura 7 - Rio Paraopeba e reservatório de Retiro Baixo com a localização dos pontos de amostragem



Fonte: Google Earth (2016).

Os dados referentes a profundidade de cada coleta foram apresentados na Tabela 2. Em cada ponto foi realizada a amostragem do sedimento do mesmo local, para a composição do volume final. As amostras de sedimento de fundo foram coletadas com auxílio de um coletor de testemunhos curtos KAJAC 0-50 cm de profundidade, de forma a descartar os 15 cm de amostras superficiais, e reservando o restante do volume coletado em sacos plásticos estéreis, identificados, armazenados em gelo e mantidos em isopores térmicos até a chegada ao laboratório de Microbiologia da UNIFAL – Campus Poços de Caldas.

Para as três primeiras amostragens de sedimento de fundo do reservatório denominadas de campanhas 1 (7 dias antes do rompimento), 2 (3 meses após o rompimento) e a 3 (6 meses após o rompimento), consecutivamente foi realizado a coleta do sedimento com a mistura do sedimento coletado nos pontos P1, P2 e P3, devido à dificuldade de coletar grandes volumes nos pontos pré estipulados. Já a partir da campanha 4 (9 meses após o rompimento) com a melhora de acessibilidade nos

pontos de coleta P1, P2 e P3 passou-se a realizar amostragens individuais por ponto, o que se estendeu para as demais campanhas 5 (27 meses após o rompimento), 6 (33 meses após o rompimento) e 7 (37 meses após o rompimento). Lembrando que entre as campanhas 4 e 5, houve uma defasagem nas coletas causada pela pandemia de COVID 2019.

Durante toda a amostragem em cada ponto foram retirados dados relativos às coordenadas geográficas, altitude, pressão atmosférica, temperatura do ar e pH da água. Para isso, foi utilizado o GPS (Global Positioning System) modelo Garmin GPSMAP 62S (precisão de ± 3 metros) e, Central Meteorológica Brunton – ADC Summit, temperatura do ar (resolução $0,1\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressão atmosférica (resolução $0,1\text{ hPa} \pm 1,5\text{ mb}$) e altímetro (resolução $1,0\text{ metro} \pm 3,0\text{ metros}$), como podemos observa na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados referentes as coletas de amostras realizadas em campo

Campanha	Data da Coleta	Pontos de Coleta	Pressão Média (mb)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) Média do Ar	Altitude média (m)	pH médio da água
C1	7 dias antes do Rejeito	P1	944	31,5	617	6,7
		P2	943	32,4	606	6,8
		P3	942	30,6	590	6,6
C2	3 meses após o acidente	P1	939	31,8	617	6,7
		P2	940	32,7	606	7
		P3	939	32,9	590	6,8
C3	6 meses após o acidente	P1	952	26,4	530	7,2
		P2	951	25,4	528	7,1
		P3	950	25,8	526	7,1
C4	9 meses após o acidente	P1	938	32,5	646	6,5
		P2	938	31,4	650	7,2
		P3	937	31,6	660	6,8
C5	27 meses após o acidente	P1	944	28,1	589	6,8
		P2	943	31,2	602	6,8
		P3	942	30,3	605	6,7
C6	33 meses após o acidente	P1	942	32,3	611	6,8
		P2	940	35,6	625	8,4
		P3	939	31,8	635	7
C7	37 meses após o acidente	P1	942	32,3	611	6,8
		P2	940	35,6	625	8,4
		P3	939	31,8	635	7

Fonte: Autor (2022).

5.1 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA

5.1.1 Preparo de Soluções Utilizadas

Para o preparo do meio de cultivo, utilizou-se para o crescimento dos microrganismos metanogênicos, onde utilizou-se de soluções de macro e micronutrientes para o preparo das condições metanogênicas descritas no protocolo Deursen (2016).

As vidrarias utilizadas para a montagem do sistema de inoculação foram lavadas previamente com Extran 50%, água destilada, secas em estufa a 60 °C foram esterilizadas em autoclave por cerca de 20 minutos a 120 °C. A bancada foi esterilizada com álcool 70% sob o uso contínuo do bico de Bunsen durante os procedimentos práticos.

Para o preparo das soluções estoque que compunham os meios de cultivo, cada substância química foi pesada e diluída em balão volumétrico, contendo água anaeróbia e posteriormente transferidos para frascos tipo Duran de borosilicato sob constante fluxo de N₂, por um período de 20 minutos, em seguida os frascos foram esterilizadas em autoclave por um período de 20 minutos a 120°C e guardados em refrigerador a ± 4°C. As soluções de vitaminas que compunham os meios, foram esterilizadas por filtração empregando membranas de 0,22 mm sob sistema de bombeamento a vácuo e armazenadas em frasco antibióticos, revestidos com papel alumínio, para evitar fotodegradação.

Para o preparo das soluções a determinação do peso a ser medido de cada substância utilizou a equação (4).

$$P(g) = vol(L) \cdot M (g/mol) \quad (4)$$

Em que: P é o peso em gramas que foi aferido na balança analítica (± 0,0001 g);

V é o volume em litros (± 0,05 L), e M a massa molar.

As soluções de fonte de carbono orgânico e soluções estoque de macro e micronutrientes utilizadas para compor o meio anaeróbio utilizado para inoculação do sedimento, estão descritas na Tabela 4 e Tabela 5, respectivamente.

Tabela 4 - Soluções usadas como fonte de carbono para inoculação

	Soluções	Peso (g)	Volume (L)
FC1	CHNaO ₂	6,8	0,100
FC2	C ₂ H ₃ NaO ₂	8,203	0,100

Fonte: Do autor, adaptado do protocolo de Deursen (2016).

Tabela 5 - Soluções estoque utilizadas para compor o meio anaeróbio usado nos frascos de inoculação

	Soluções	Peso (g)	Volume (L)
M1	K ₂ HPO ₄	17,418	0,500
M2	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	7,801	0,250
M3	Resazurin	0,025	0,050
M4	EDTA	0,250	0,500
	FeCl ₂ .4H ₂ O	1,000	
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,050	
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,095	
	ZnCl ₂	0,035	
	CuCl ₂	0,001	
	AlCl ₃ .6H ₂ O	0,005	
	H ₃ BO ₃	0,003	
	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,018	
	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,012	
	1ml conc. HCl	0,500	
M5	Biotin (Vit H)	0,025	0,500
	p-aminobenzoate (Na-salt)	0,125	
	Pantothenate (Na-salt)	0,025	
	Folic acid (Dihydrate)	0,010	
	Lipoic acid (thioctic acid)	0,025	
	Pyridoxine (Vit b6)	0,050	
	Nicotinamide	0,275	
M6	Thiamine HCl (Vit B 1)	0,010	0,100
M7	Riboflavine (Vit B2)	0,005	0,100
M8	Cyanocobalamine (Vit B12)	0,005	0,100
M9	NH ₄ HCO ₃	4,509	0,500
	NaHCO ₃	38,057	
M10	Na ₂ S.9H ₂ O	12,010	0,050
M11	CaCl ₂ .2H ₂ O	2,205	0,500
	MgCl ₂ .6H ₂ O	2,035	

Fonte: Do autor, adaptado do protocolo de Deursen (2016).

5.1.2 Preparo do meio basal para a condição metanogênica

Para composição do meio basal as soluções estoque foram dissolvidas em água anaeróbia sob fluxo constante de nitrogênio, por um período de 20 minutos e acondicionadas em frascos Duran® previamente esterilizados. A água anaeróbia utilizada para a composição de todas as soluções foi preparada no momento da utilização, feita a partir do aquecimento da água destilada, em erlenmeyer sob bico de Bunsen, até fervura, em seguida resfriada em uma bacia de gelo com água, sobre fluxo de nitrogênio durante 20 minutos, até atingir a temperatura de 40°C.

Para as soluções de COLD's A, B e C (Tabela 6), adicionou-se as respectivas soluções estoque em frascos antibióticos de 120ml, fechados com tampas de butila e selados com lacres de alumínio, utilizando seringa e agulhas esterilizadas. Durante o processo de preparação das soluções os frascos receptores passaram por uma troca de atmosfera de 10 ciclos de N₂ a 100% a fim de eliminar todo O₂, não sendo necessário esterilizar as soluções COLD's após seu preparo, pois essas já haviam sido previamente esterilizadas.

Tabela 6 - Composição nutricional do Meio Metanogênico

Meio Metanogênico	Vol. de água Anaeróbia	Solução Estoque
Meio Basal	500ml	10,5 ml de M1
		3,5 ml de M2
		0,5 ml de M3
COLD A	20 ml	1 ml de M4
		1 ml de M5
		1 ml de M6
		1ml de M7
		1ml de M8
COLD B	-	1 ml de M10
		49 ml de M9
COLD C	-	25 ml de M11

Fonte: Do autor, adaptado do protocolo de Deursen (2016).

5.1.3 Inóculo

O inóculo utilizado foi o sedimento coletado no fundo do reservatório Retiro Baixo. As coletas foram denominadas como “Campanhas”, sendo a primeira coleta realizada 7 dias antes do rompimento da barragem e as demais coletas, realizadas trimestralmente até a campanha 3. As campanhas foram numeradas de acordo com a ordem de amostragem, conforme a Tabela 7.

Os parâmetros analisados foram concentração de CH₄ (mol CH₄.L⁻¹), Demanda Química de Oxigênio (mg.L⁻¹) e sólidos totais, fixos e voláteis (mg.L⁻¹).

Tabela 7 - Esquema de coleta e análise do sedimento

Período de coleta	Esquema de Coleta e Análise dos Sedimentos						
	Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5	Camp 6	Camp 7
7 dias antes da Chegada do Rejeito	mix	-	-	-	-	-	-
3 meses após o acidente	-	Mix	-	-	-	-	-
6 meses após o acidente	-	-	Mix	-	-	-	-
9 meses após o acidente	-	-	-	Ponto a ponto	-	-	-
27 meses após o acidente	-	-	-	-	Ponto a ponto	-	-
33 meses após o acidente	-	-	-	-	-	Ponto a ponto	-
37 meses após o acidente	-	-	-	-	-	-	Ponto a ponto

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

5.1.4 Atividade metanogênica dos micro-organismos presente no sedimento

Os ensaios atividade metanogênica foram realizados utilizando-se das amostragens do sedimento do fundo do reservatório realizadas ponto a ponto, em triplicatas (com adição de fonte de carbono), junto com frascos de controle (sem adição de fonte de carbono). Para inoculação do sedimento utilizou-se de frascos de borosilicato de 500 ml, onde foi adicionado 10% de inóculo (m/v) e 270 ml de solução para meio metanogênico, obtendo o volume total de inoculação de

300ml e um headspace de 200 ml, em seguida os frascos foram fechados com tampa de butila, segundo metodologia proposta por RIEGRAF (2016).

Como fonte de carbono para o meio metanogênico utilizou-se, acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2$) na concentração de 1 molar e formiato de sódio ($HCOONa$) na concentração de 1 molar como fonte de carbono. Os frascos foram incubados a 30° C sob agitação de 150 rpm, por um período aproximadamente de 45 dias, conforme sugerido no protocolo de Deursen (2016).

Durante o período de monitoramento de 45 dias dos ensaios, realizou-se análises de consumo de DQO e concentração de CH_4 para avaliar a ocorrência de atividade microbiana nos frascos. Para a determinação do gás metano, no *headspace* dos reatores, usou-se o Cromatógrafo Agilent 7890A com Detector por Ionização de Chama (FID) e coluna HP-5 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m. Para o acompanhamento do consumo da matéria orgânica, realizou-se a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), segundo metodologia da APHA (2017) e análises de sólidos (totais, fixos, voláteis), sempre ao final da inoculação, segundo a metodologia APHA 2540 (APHA, 2017), periodicamente, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Periodicidade das análises realizadas durante o experimento

Análise	Periodicidade de Análise	Quantidade de Frascos por Batelada	Método de Análise
Medição de Metano	3 vezes por semana	12	Cromatografia Gasosa
DQO	3 vezes por semana	12	Digestão de Dicromato
Sólidos (totais, fixos, voláteis)	Ao final do experimento	12	Diferença de massa

* As medições de DQO e metano não foram realizadas durante o fim de semana.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

5.1.5 Inoculação dos frascos e monitoramento

Para a condição metanogênica os frascos inoculados foram constituídos de meio basal, inóculo, COLD's e fontes de carbono (acetato de sódio 1 M e

formiato de sódio 1 M) com exceção dos frascos utilizados como controle que não continham fonte de carbono, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Procedimento experimental para a construção dos frascos anaeróbios

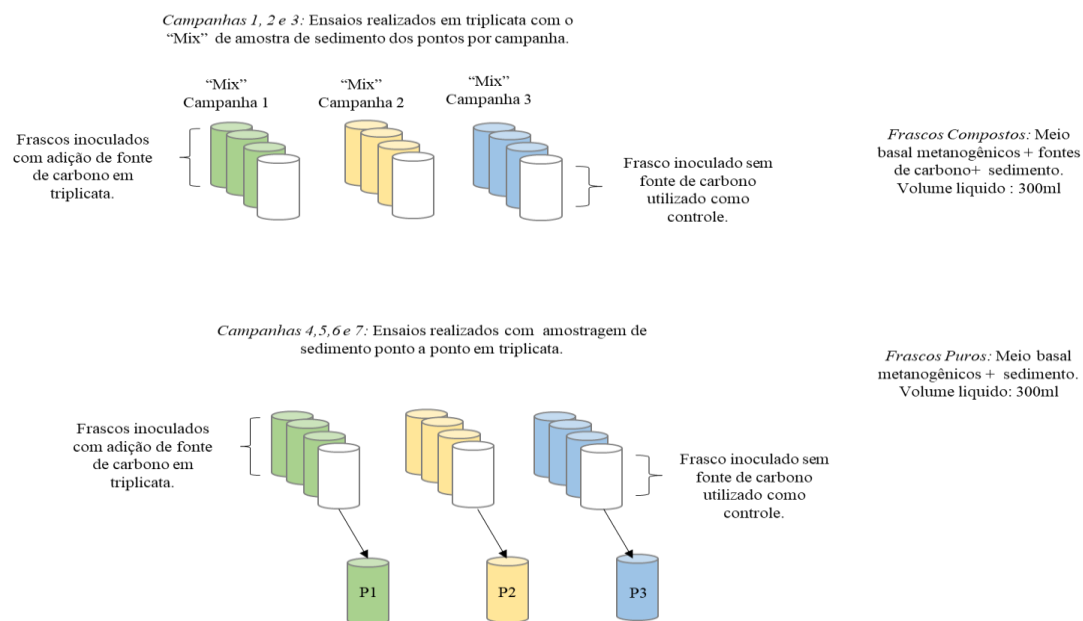
Meio Metanogênicos	Vol. para preparo de 300ml de solução Metanogênica
Meio Basal	234 ml
COLD A	7,5 ml
COLD B	15 ml
COLD C	7,5 ml
Inóculo (10%)	30 g
Acetato 1M (1ml)	3,0 ml
Formiato 1 M (1ml)	3,0 ml

Fonte: Autor, adaptado do protocolo de Deursen (2016).

Todo processo de adição de volume aos frascos foi realizado com material previamente esterilizado, os frascos metanogênicos passaram pela troca de atmosfera do headspace com fluxo de N₂ 80% e CO₂ 20% por 10 ciclos. Os frascos inoculados foram levados imediatamente para a incubadora a uma agitação de 150 rpm a 30°C incubados por 45 dias, conforme sugerido no protocolo de Deursen (2016).

Para a campanha 1 foi realizado um “mix” do sedimento coletado em todos pontos, repetindo-se esse procedimento para as campanhas 2 e 3, devido à dificuldade em se retirar grandes quantidades de lama do fundo do reservatório.

No entanto a partir da 4ª campanha, adotou-se a inoculação dos frascos em triplicata por ponto, com intuito de avaliar o comportamento do resíduo ao longo do reservatório, o padrão de sequenciamento das amostras pode ser conferido na Figura 8, que apresenta a forma de organização dos frascos em triplicata.

Figura 8 - Esquema de organização das amostras para análise em triplicata

Fonte: Autor (2022)

Durante o período incubação, DQO e concentração de CH₄ foram monitorados periodicamente para avaliar a ocorrência de atividade microbiana nos frascos. Para a determinação do gás metano, no *headspace* dos frascos, usou-se o Cromatógrafo Agilent 7890A com Detector por Ionização de Chama (FID) e coluna HP-5 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Para o acompanhamento do consumo da matéria orgânica, realizou-se a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), segundo metodologia da APHA (2017) e análises de sólidos (totais, fixos, voláteis), sempre ao final da inoculação, segundo a metodologia APHA 2540 (APHA, 2017), conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Periodicidade das análises realizadas durante o experimento

Análise	Periodicidade de Análise	Quantidade de Frascos por Batelada	Método de Análise
Medição de Metano	3 vezes por semana	12	Cromatografia Gasosa
DQO	3 vezes por semana	12	Digestão de Dicromato
Sólidos (totais, fixos, voláteis)	Ao final do experimento	12	Diferença de massa

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

5.1.6 Cromatografia gasosa para leitura de metano

A concentração de metano (CH_4), foi realizada através de análise de cromatografia gasosa, para avaliar a presença de metano no *headspace* de cada frasco, na interface líquido/gás. O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo Gasoso Agilent 7890A com Detector por Ionização de Chama (FID) e coluna HP-5 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm , nas condições cromatográficas apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições cromatograficas do GC/FID, utilizadas na análise de CH_4 .

Parâmetros FID	
Método de Injeção	Spliters
Volume de injeção (mL)	1
Temperatura do injetor ($^{\circ}\text{C}$)	40
Gás de arraste	N_2
Temperatura do forno ($^{\circ}\text{C}$)	<50
Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)	250
Tempo de corrida (min)	6

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para análise cromatográfica das concentrações de CH_4 , foram coletadas amostras de biogás contida nos frascos metanogênicos, através da introdução do conjunto agulha + septo + seringa 1mL (Figura 9), todos estéreis na parte superior da tampa de butila, utilizada na vedação do frasco. O septo foi utilizado para evitar escapes de biogás para a atmosfera, durante o processo de coleta e injeção do gás no cromatógrafo.

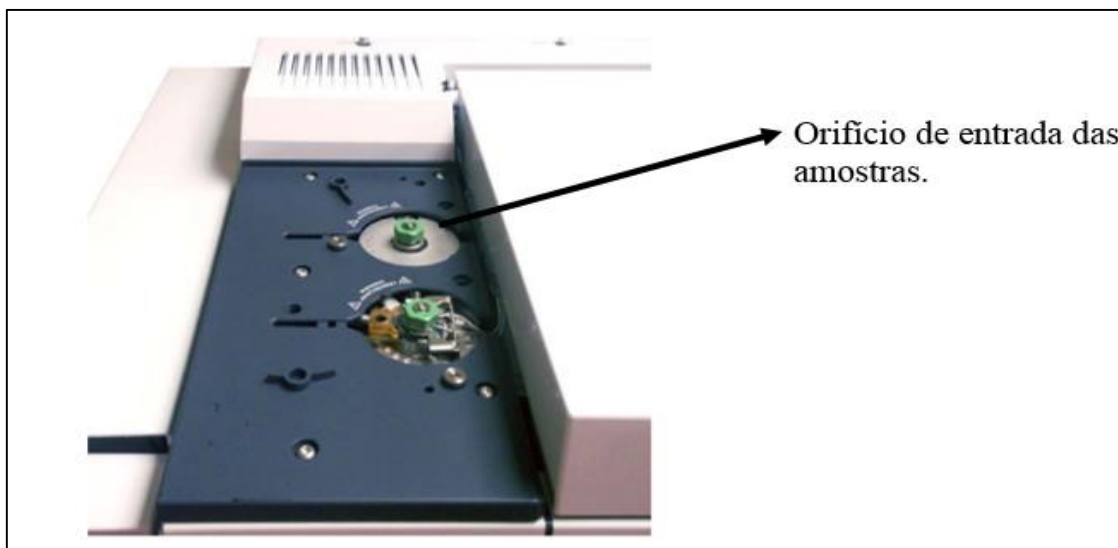
Figura 9 - Conjunto utilizado para injeção de metano no cromatógrafo



Fonte: Autor (2022).

A injeção de 1 ml da amostra no cromatógrafo foi realizada manualmente através da injeção da agulha no orifício de entrada do forno, conforme Figura 10.

Figura 10 - Entrada de injeção de metano no cromatógrafo



Fonte: Autor (2022).

O cromatógrafo utiliza como gás de arraste ar sintético, nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). Substâncias são identificadas (qualitativamente) pela ordem na qual emergem da coluna e pelo tempo de retenção do analito na coluna (PAVIA *et al.*, 2006).

5.1.7 Teor de sólidos totais, voláteis e fixos

As análises de teor de sólidos totais, voláteis e fixo, foram realizadas sempre ao final do experimento após 45 dias, com a realização da homogeneização da amostra contida no frasco, a retirada de um volume de 50ml da solução e posterior secagem em estufa e mufla. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia APHA (2017).

5.1.8 Estimativa da concentração de metano

Na produção do biogás, funções sigmoidais, em forma de “S”, podem ser usadas para descrever a produção cumulativa de metano na avaliação da Atividade Metanogênica Específica de lodos anaeróbios e fornecem parâmetros cinéticos importantes do processo anaeróbio, tais como fase Lag, produção máxima de metano e taxa de produção (FLORENTINO; BISCARO; PASSOS, 2010).

No presente trabalho utilizou-se dos valores da área de pico da identificação do CH₄ convertido a concentração de CH₄.ml⁻¹, para estimar as séries temporais, onde a concentração de CH₄ é menor no começo e no fim do período temporal. Um dos modelos mais utilizados é o chamado Modelo de *Gompertz*, que pode ser visto na equação (5) básica do modelo modificada mostrado.

$$P_{CH_4}(t) = P_{m\acute{a}x} \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_{M\acute{a}x}e}{P_{M\acute{a}x}}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (5)$$

Onde:

P_{CH_4} = Concentração cumulativa de metano em função do tempo (NmoLCH₄.ml⁻¹);

$P_{m\acute{a}x}$ = Concentração máxima de metano (NmoL CH₄);

$R_{m\acute{a}x}$ = Taxa máxima de concentração de metano (NmoLCH₄.ml⁻¹.h⁻¹);

λ = Tempo de fase lag (h);

e = exp (1);

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE DE SÓLIDOS

Os resultados das análises de sólidos realizadas ao final do período de incubação dos frascos com sedimento do reservatório do Retiro Baixo, estão representados nas Tabelas a seguir. Os valores de sólidos para as amostras onde foram realizados “Mix” dos pontos dos sedimentos, estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 – Média dos valores das triplicatas das análises sólidos das amostras de “Mix”

Sólidos Suspensos			
Parâmetros analisados	C 1 7 dias antes	C2 3 meses após	C3 6 meses após
ST (mg/L)	38104 ± 5208	41398 ± 1201	38089 ± 1993
STV (mg/L)	4769 ± 568	4226 ± 828	4396 ± 195
STF (mg/L)	33334 ± 4652	37172 ± 2027	33692 ± 2027

*(ST – sólidos totais (mg.L⁻¹), STV – Sólidos Totais Voláteis (mg.L⁻¹) e STF – sólidos Totais Fixos (mg.L⁻¹)).

Fonte: Dados obtidos pelo autor (2022).

Como pode ser observado não há alterações significativas nas concentrações de sólidos totais e fixos das amostras coletadas ao fim do ciclo de inoculação, quando comparadas entre campanhas. A redução na concentração de sólidos totais voláteis nas amostras ao longo do período de incubação, 543,3 mg.L⁻¹ na campanha 2 e de 372, 633 mg.L⁻¹ nas amostras da campanha 3 em comparação aos valores obtidos na campanha 1 que representa o sedimento amostrado antes do rompimento da barragem.

No entanto quando avaliamos os valores de concentração de sólidos das campanhas onde foram realizadas análises das amostragens ponto a ponto, nota-se que houve um aumento significativo nas concentrações de STF, STV e ST nas análises referente a Campanha 4, essa diferença foi significativa quando comparado aos mesmos pontos referente as demais campanhas 5, 6 e 7 que compuseram o grupo experimental.

Para as amostras de sedimento coletado no ponto 1, os valores de sólidos, estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Média dos valores das triplicatas das análises sólidos do Ponto 1

Sólidos Suspensos - Ponto 1				
Parâmetros analisados	C 4 9 meses após	C5 27 meses após	C6 33meses após	C 7 37meses após
ST (mg/L)	128124 ± 51548	51266 ± 2598	33163 ± 5829	45357 ± 4195
STV (mg/L)	20618 ± 9383	5394 ± 316	3950 ± 525	4844 ± 595
STF (mg/L)	107576 ± 44825	45872 ± 2340	29213 ± 5318	40513 ± 3605

*(ST – sólidos totais (mg.L⁻¹), STV – Sólidos Totais Voláteis (mg.L⁻¹) e STF – sólidos Totais Fixos (mg.L⁻¹)).

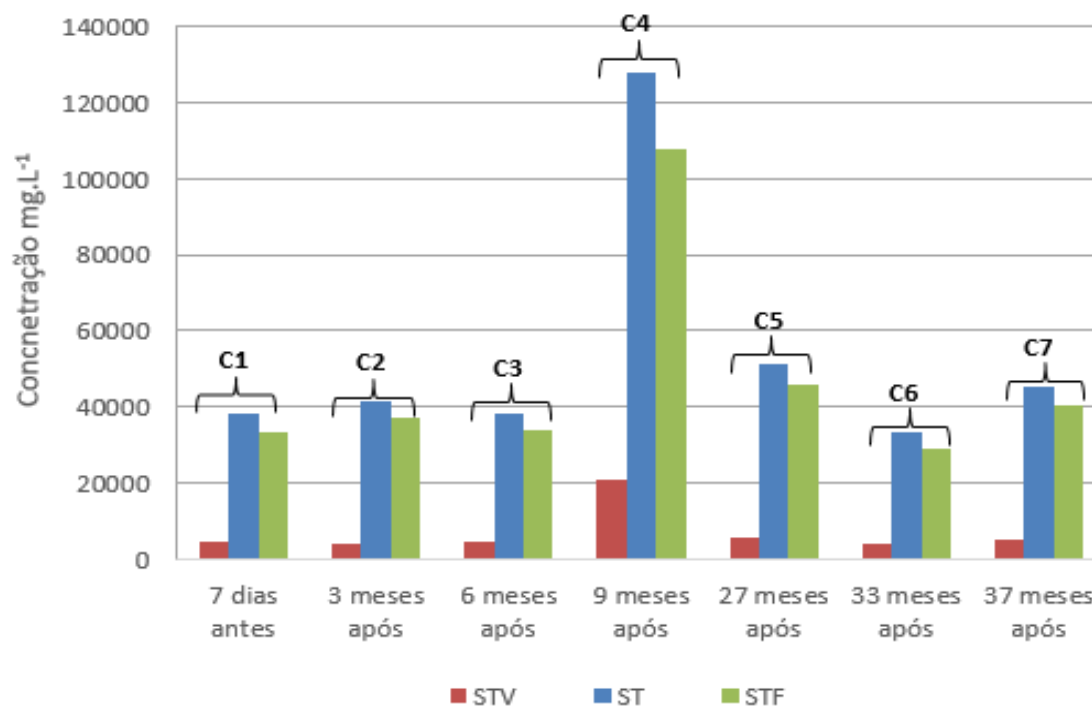
Fonte: Dados obtidos pelo autor (2022).

A partir do estudo das campanhas de amostragem onde as análises de concentração de sólidos começaram a ser realizadas ponto a ponto, observou-se que os valores de sólidos totais da Campanha 4 apresentaram um aumento de 40%, em relação a campanha 5; 25% em relação a campanha 6 e 35% em relação a campanha 7. Para as análises de sólidos totais voláteis (STV) do ponto 1, os valores apresentaram uma redução na concentração de sólidos de 26%, 19% e 23% nas respectivas campanhas 5, 6, e 7, quando comparados ao mesmo ponto 1 da campanha 4.

Segundo Von Sperling (2007), classifica-se a concentração de sólidos totais como a somatória das frações inorgânica como também a fração orgânica (sólidos voláteis) contido no sedimento, enquanto que a concentração de sólidos fixos, representa a fração inorgânica da amostra, e a sólidos voláteis representa a fração orgânica do sedimento.

Assim sendo, analisando a Figura 11, observa-se que as concentrações de ST e STF sofrem um aumento expressivo nas amostras da Campanha 4, em relação as demais campanhas. A concentração de STF (fração de matéria inorgânica) sempre foi aproximadamente 5 vezes maior que a concentração de STV (fração de matéria orgânica), o que pode indicar à presença de compostos químicos contaminantes (ex: metais pesados e ou minerais) no sedimento que não foram consumidos pelos micro-organismos ao longo do período de incubação das amostras (MOURA, 2002).

Figura 11- Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas



Fonte: Autor (2022).

Para as amostras de sedimento coletado no ponto 2, os valores de sólidos, estão representados na Tabela 14.

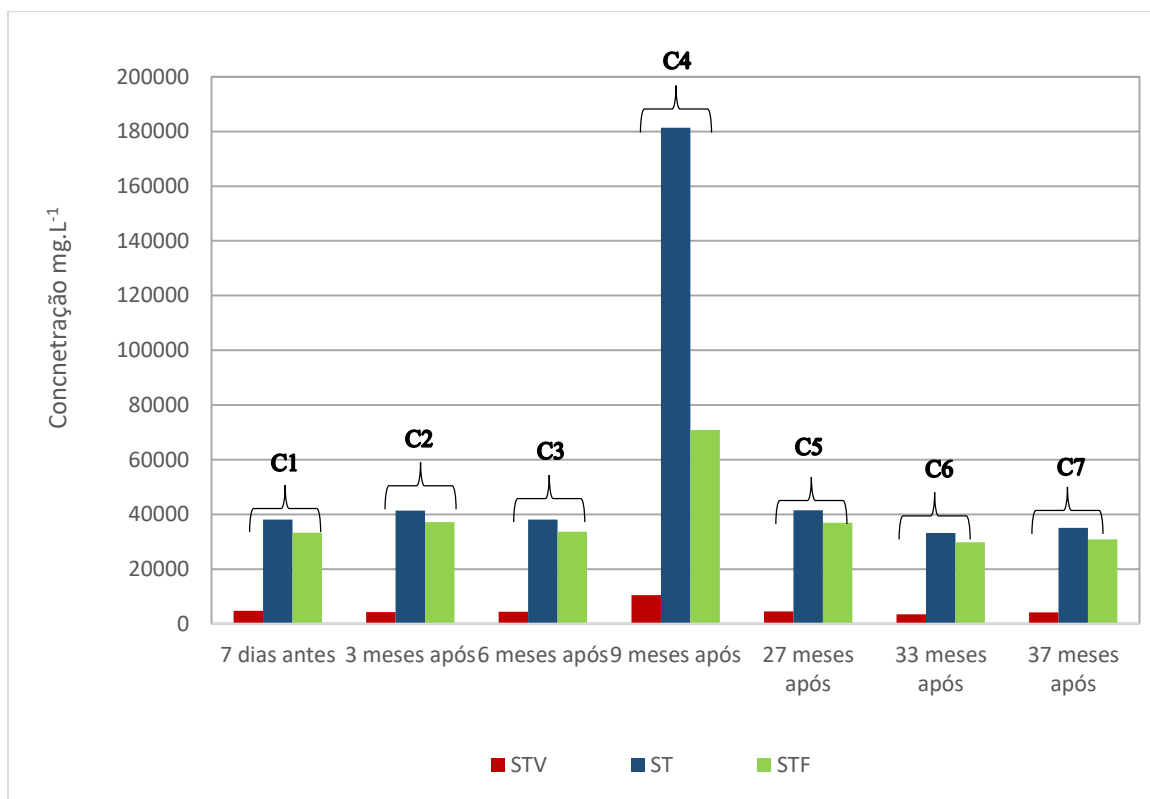
Tabela 14 - Média dos valores de Sólidos Suspensos do Ponto 2

Sólidos Suspensos - Ponto 2				
Parâmetros analisados	C 4 9 meses após	C5 27 meses após	C6 33meses após	C 7 37meses após
ST (mg/L)	81383 ± 18981	41499 ± 2019	33187 ± 917	34997 ± 10675
STV (mg/L)	10493 ± 1704	4525 ± 474	3391 ± 281	4145 ± 966
STF (mg/L)	70891 ± 17278	36974 ± 1859	29796 ± 644	30853 ± 9777

*(ST –sólidos totais (mg.L⁻¹), STV – Sólidos Totais Voláteis (mg.L⁻¹) e STF – sólidos Totais Fixos (mg.L⁻¹)).

Fonte: Dados obtidos pelo autor (2022).

Figura 12 - Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas



Fonte: Autor (2022).

Observando a Figura 12, nota-se que as concentrações de ST, STV e STF (com exceção da C4), não apresentam grandes variações na suas concentrações ao longo do tempo entre as campanhas no período antes e após o rompimento da barragem. No entanto a Campanha 4, apresenta um aumento significativo aproximadamente 5 vezes maior que as demais campanhas para valores de concentração de ST e aproximadamente 2 vezes maior que a concentração de STF, demonstrando o mesmo comportamento do Ponto 1.

Já para as amostras de sedimento coletadas no ponto 3, os valores de sólidos, estão representados na Tabela 15.

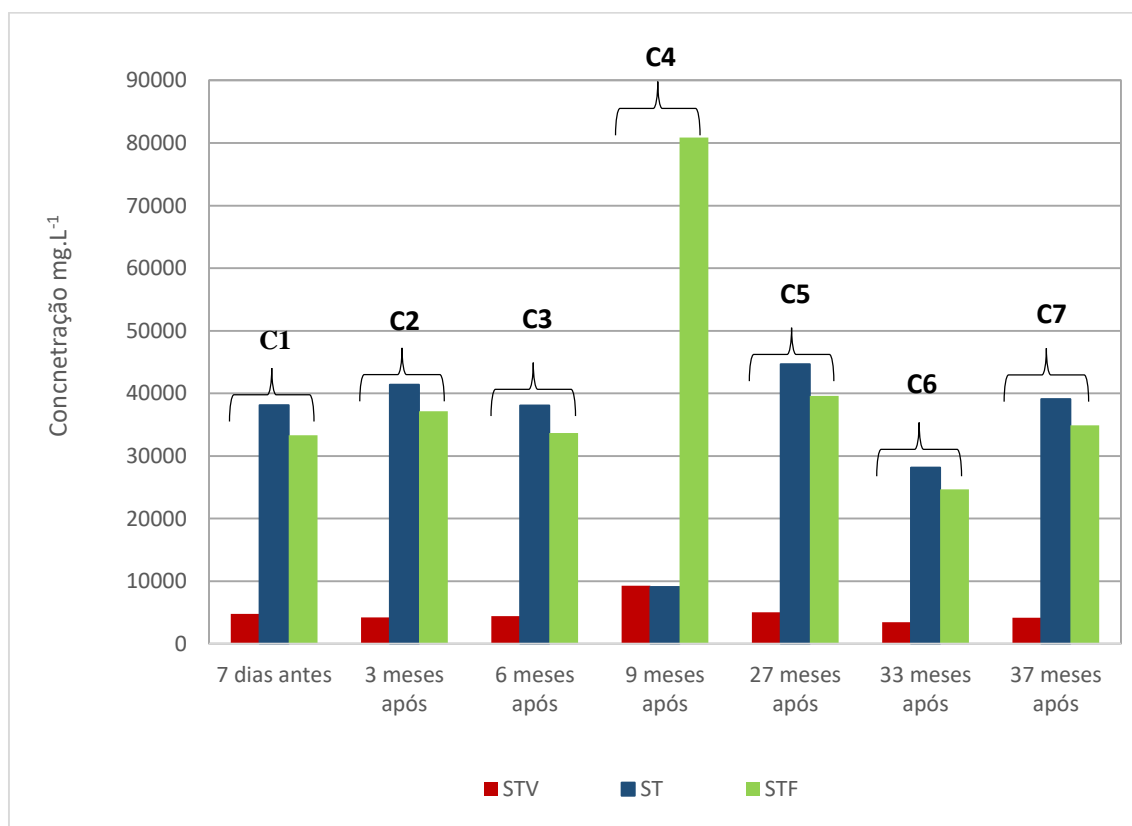
Tabela 15 - Média dos valores de Sólidos Suspensos do Ponto 3

Sólidos Suspensos - Ponto 3				
Parâmetros analisados	C 4 9 meses após	C 5 27 meses após	C 6 33 meses após	C 7 37 meses após
ST (mg/L)	9067 ± 10343	44659 ± 1671	28143 ± 4246	39079 ± 2195
STV (mg/L)	9283 ± 3973	5039 ± 493	3459 ± 511	4188 ± 249
STF (mg/L)	80884 ± 9451	39619 ± 1230	24683 ± 3749	34891 ± 2439

*(ST – sólidos totais (mg.L⁻¹), STV – Sólidos Totais Voláteis (mg.L⁻¹) e STF – sólidos Totais Fixos (mg.L⁻¹)).

Fonte: Dados obtidos pelo autor (2022).

Figura 13 - Variação nas concentrações de sólidos ao longo do tempo, entre as campanhas



Fonte: Autor (2022).

E observando a Figura 13, nota-se que a concentração de STF na campanha 4, teve um aumento de 2 vezes sua concentração de STF em comparação as demais campanhas, enquanto que aos valores de concentração de STV esse aumento foi de 1,5 e para a concentração houve uma redução de

aproximadamente de 4 vezes a concentração de ST. O que não ocorre nas demais campanhas onde os valores de concentração de ST e STV, demonstram um crescimento proporcional. O aumento da concentração de STF pode estar relacionado a presença de uma porção maior de matéria mineral inorgânica no sedimento.

Analisando os resultados ponto a ponto das Campanhas 4, 5, 6 e 7, observa-se que embora tenha ocorrido um aumento discreto nos valores de STF, ST e STV nas amostras, a campanha 4 é a que se destacou, apresentando aumento significativo nas concentrações de STF e ST, o que pode nos indicar que o sedimento analisado possui maior quantidade de matéria inorgânica que não foi consumida pelos microrganismos.

Para as análises de concentração de sólidos os valores das análises do grupo de frascos “Controle” não foram representadas e nem analisadas, pois houve discrepância significativa nos valores obtidos entre as amostragem, o que levanta a hipótese de interferências externas na execução dos testes inviabilizando uma análise estatística desse conjunto de dados.

6.2 TAXA DE DECAIMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Os valores médios da Taxa Especifica de decaimento da DQO, para as amostras do “Mix”, estão apresentados na Tabela 16. Os valores obtidos apresentam a velocidade de degradação da matéria orgânica.

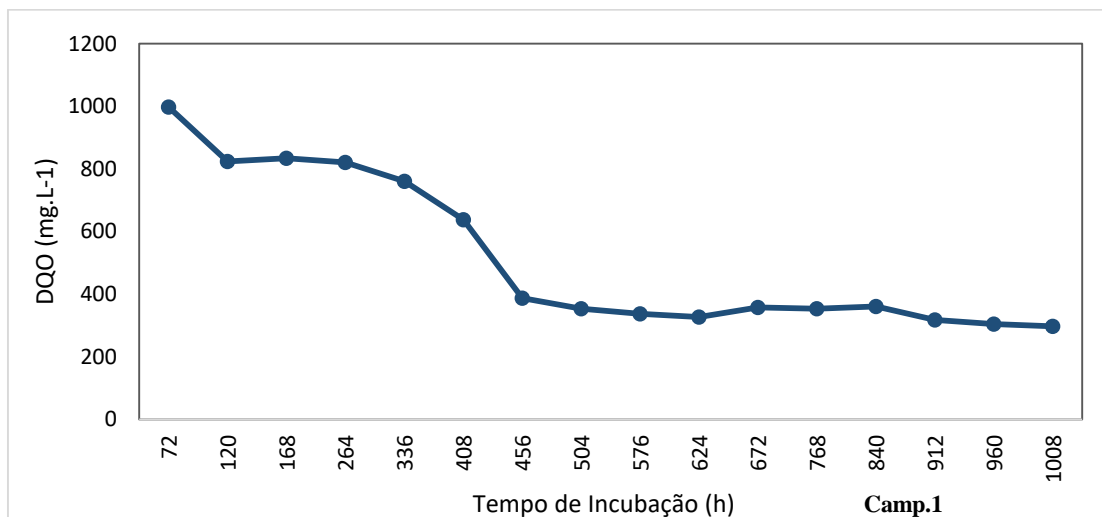
Tabela 16 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO

Campanha	Amostra	K* Médio (mgDQO. L ⁻¹ .mg STV.h ⁻¹)	K Média (mgDQO . L ⁻¹ .h ⁻¹)	R ² Média (%)
1	Mix 1	0,010±0,003	46,36 ± 8,52	75 ± 4
2	Mix 2	0,011±0,002	44,68 ± 0,57	90 ± 4
3	Mix 3	0,011±0,0006	48,83 ± 0,45	91 ± 2

Fonte: Dados obtidos pelo autor (2022).

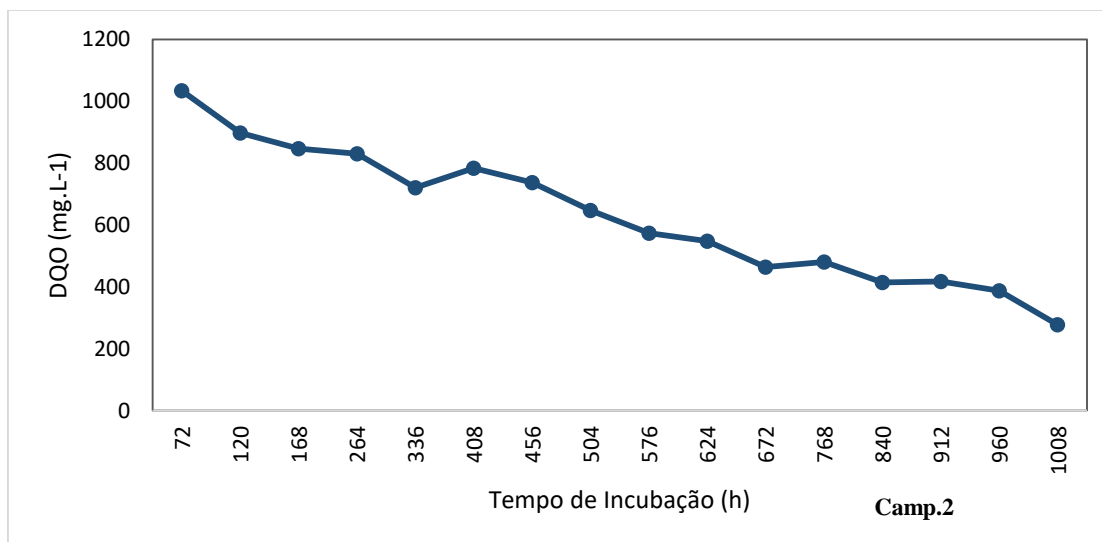
Nas Figuras 14(a, b e c) pode-se observar o perfil de consumo de DQO ao longo do tempo do período de 45 dias de inoculação das campanhas 1,2 e 3, respectivamente.

Figura 14 (a) - Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na campanha 1



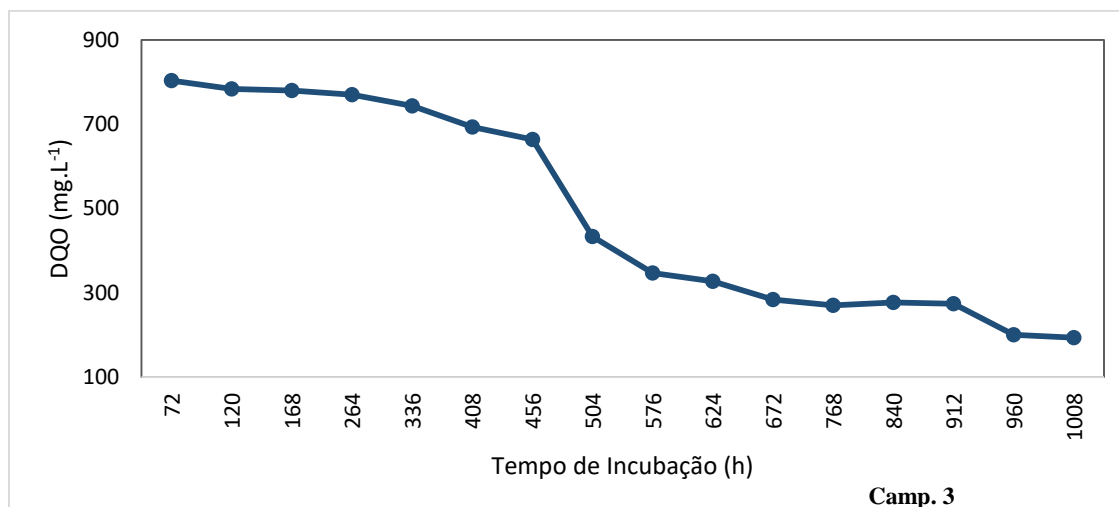
Fonte: Autor (2022).

Figura 14 (b) - Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na campanha 2



Fonte: Autor (2022).

Figura 14(c)- Perfil de consumo de DQO ao longo do período de 45 dias de ensaio, para valores obtidos na Campanha 3



Fonte: Autor (2022).

O gráfico14(a) da campanha 1, representa o perfil de consumo de DQO nos ensaios que continham inóculo coletado antes do rompimento da barragem, ao longo do tempo de incubação, a redução na concentração da DQO foi de 29% apresentando uma taxa de decaimento média do DQO de $46,36 \pm 8,52$ mgDQO.L⁻¹.h⁻¹. Essa taxa foi obtida através da equação de cinética de reação de 1º ordem. Nos gráficos 14 (b e c), 2º e 3º campanhas consecutivamente, não observa-se variação significativa nos valores da taxa de decaimento do DQO, ficando os valores dentro da variação observada para o desvio padrão da 1º campanha, conforme apresentados na Tabela 15.

No entanto ainda na Tabela 15 ao se avaliar a taxa de decaimento específico de consumo de matéria orgânica (K^*), observa-se que a 1º campanha apresenta uma variação insignificante de $\pm 0,01$ mgDQO.L⁻¹.h⁻¹, quando comparada aos valores obtidos nas campanhas 2 e 3, apresentando assim uma baixa velocidade no consumo da matéria orgânica na condição natural do reservatório, o que se mantém nas amostras das campanhas 2 e 3.

Para as demais campanhas 4,5,6 e 7, onde foram realizados ensaios em triplicatas das amostras de sedimento ponto a ponto, os valores médios da taxa específica (K^*) de decaimento do DQO no Ponto 1, estão apresentados na Tabela 17.

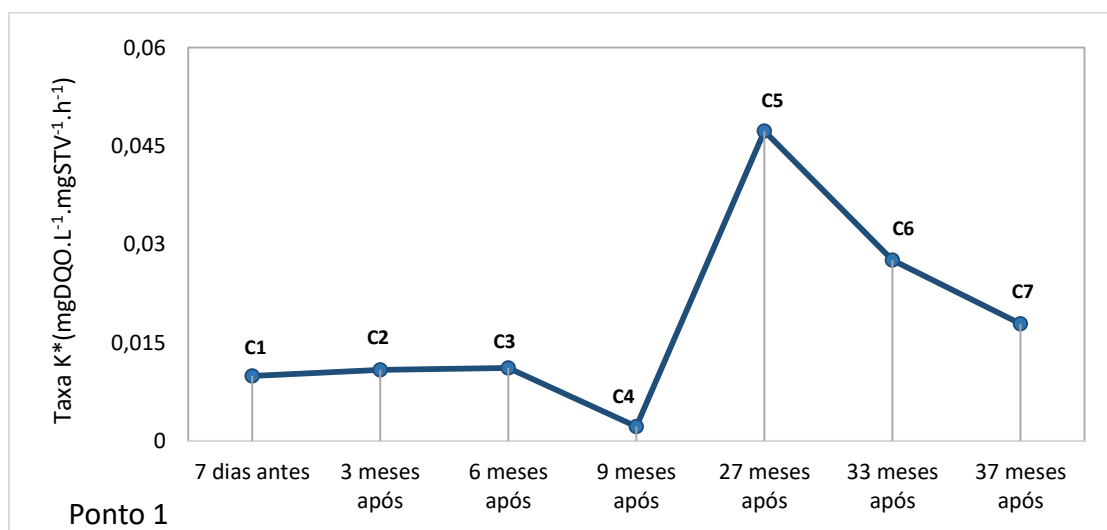
Tabela 17 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO

Campanha	Amostra	K* Médio (mgDQO. L ⁻¹ .mg STV.h ⁻¹)	K Média (mgDQO . L ⁻¹ .h ⁻¹)	R ² Média (%)
C4	P1	0,002±0,001	38,73 ± 4,45	89 ± 4
C5	P1	0,047±0,01	248,66 ± 4,92	83 ± 6
C6	P1	0,028±0,002	108,54 ±11,84	93 ± 3
C7	P1	0,018±0,003	85,21 ±5,99	90 ±7

Fonte: Autor (2022).

Na Figura 15 observa-se que entre os frascos inoculados com o sedimento do Ponto 1, a campanha 4 apresentou a menor taxa de decaimento específico do DQO $0,002\pm 0,001$ mgDQO. L⁻¹.mg.STV.h⁻¹, enquanto a maior taxa de decaimento específico de DQO foi $0,047\pm 0,01$ mg.DQO.L⁻¹.mg.STV.h⁻¹ referente as amostras da campanha 5.

Figura 15 – Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 1

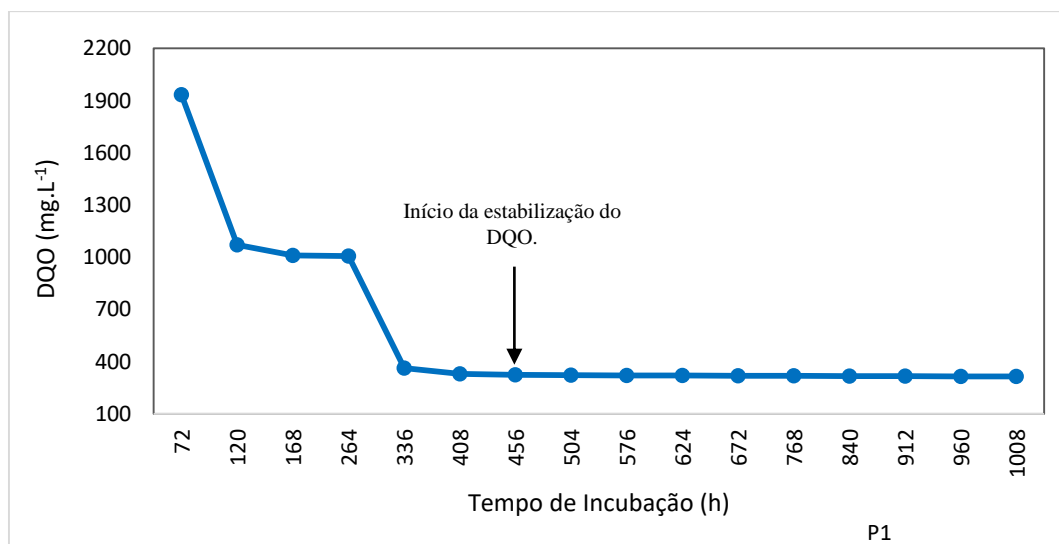


Fonte: Autor (2022).

No Ponto 1a Campanha 5, apresentou um aumento significativo de aproximadamente 24 vezes o valor da taxa de decaimento específico de DQO obtido pela campanha 4, o que indica um aumento na velocidade do consumo da matéria orgânica pelos microrganismos presentes no sedimento da campanha 5, mesmo ela tendo apresentado uma concentração de sólidos voláteis final, 26% menor do que o valor de STV da campanha 4. Esse comportamento pode ser observado na Figura 16, onde a DQO presente nos

frascos inoculados é totalmente consumida em 456 hs (19 dias) de incubação dos frascos e antes do fim do período estipulado inicialmente de 45 dias (1008 hs) para conclusão dos testes.

Figura 16 - Consumo de DQO no Ponto 1 da Campanha 5



Fonte: Autor (2022).

Os valores médios da Taxa Especifica de decaimento do DQO no Ponto 2, estão apresentados na Tabela 18.

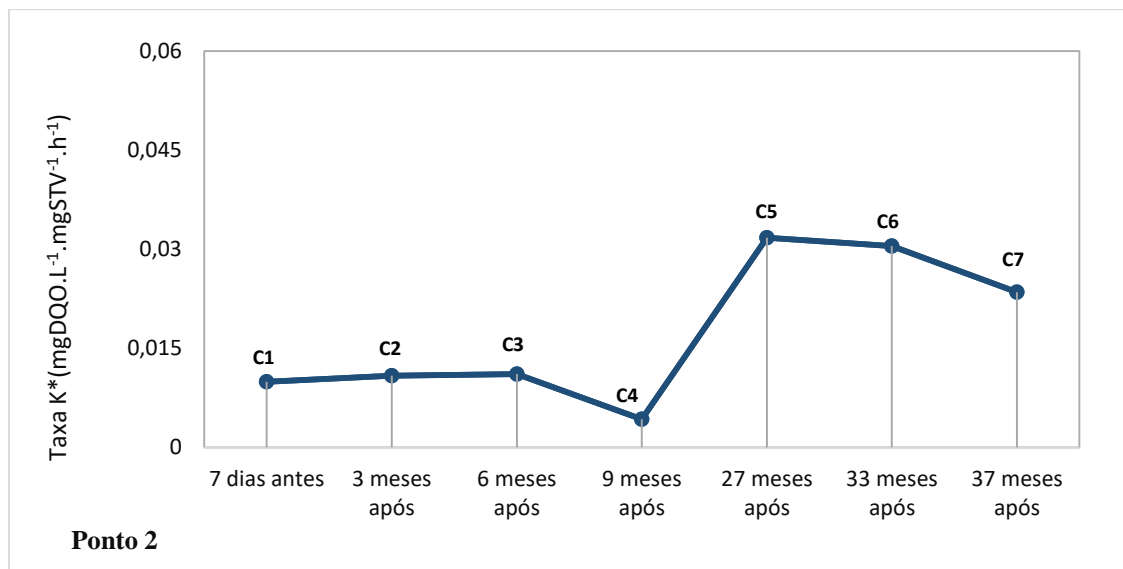
Tabela 18 - Valores médios da Taxa de decaimento do DQO do Ponto 2

Campanha	Amostra	K* Médio (mgDQO . L ⁻¹ . mg STV.h ⁻¹)	K Média (mgDQO . L ⁻¹ .h ⁻¹)	R ² Média (%)
4	P2	0,004±0,0005	44,90 ± 6,53	61±5
5	P2	0,032±0,01	146,55 ± 49,72	87±3
6	P2	0,030±0,002	103,06 ± 5,15	90±2
7	P2	0,023±0,004	94,58 ± 7,59	86±8

Fonte: Autor (2022).

Os valores do Ponto 2 apresentados na Tabela 17, possuem o mesmo perfil da taxa de decaimento do DQO apresentados no Ponto 1. Com a menor taxa de decaimento específico de 0,004±0,005 mgDQO . L⁻¹. mg. STV.h⁻¹ na campanha 4, enquanto a maior taxa de decaimento específico de DQO foi 0,032±0,01mg.DQO.L⁻¹.mg.STV.h⁻¹ referente as amostras da campanha 5.

Figura 17 – Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 2



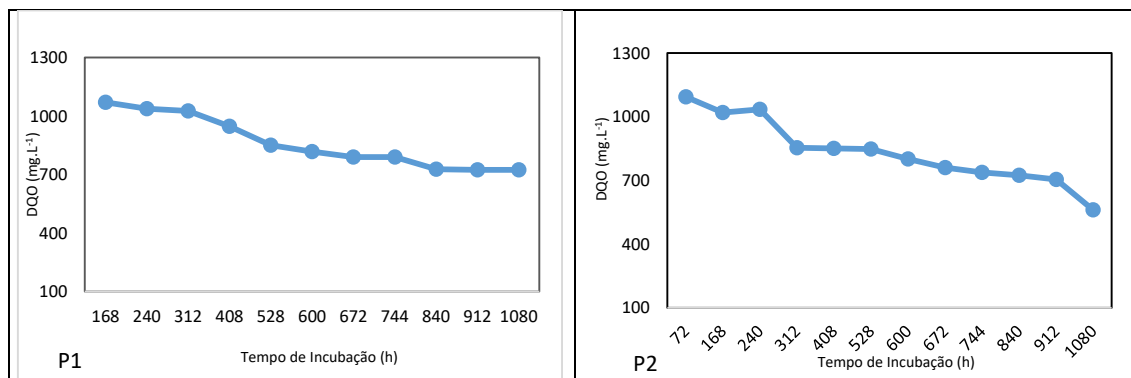
Fonte: Autor (2022).

Ao observarmos a taxa específica de decaimento de DQO da campanha 5, nota-se um aumento de 8 vezes o valor obtido pela taxa específica de decaimento de DQO da campanha 4, mesmo a STV da campanha 4 sendo 73% maior que o valores de STV da campanha 5.

Segundo Metcalf e Eddy (2017), a fase de adaptação do perfil de crescimento da bactérias, representa o tempo requerido pelo organismo para se adaptar ao seu novo meio e iniciar o seu processo de divisão. Nessa fase, a reprodução celular não ocorre imediatamente, ocorre apenas, o aumento da massa celular e não do número de indivíduos.

Sendo assim o aumento da carga de matéria orgânica nos Pontos 1 e 2 da Campanha 4, causou a redução na taxa específica de decaimento do DQO e na concentração de DQO ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 18.

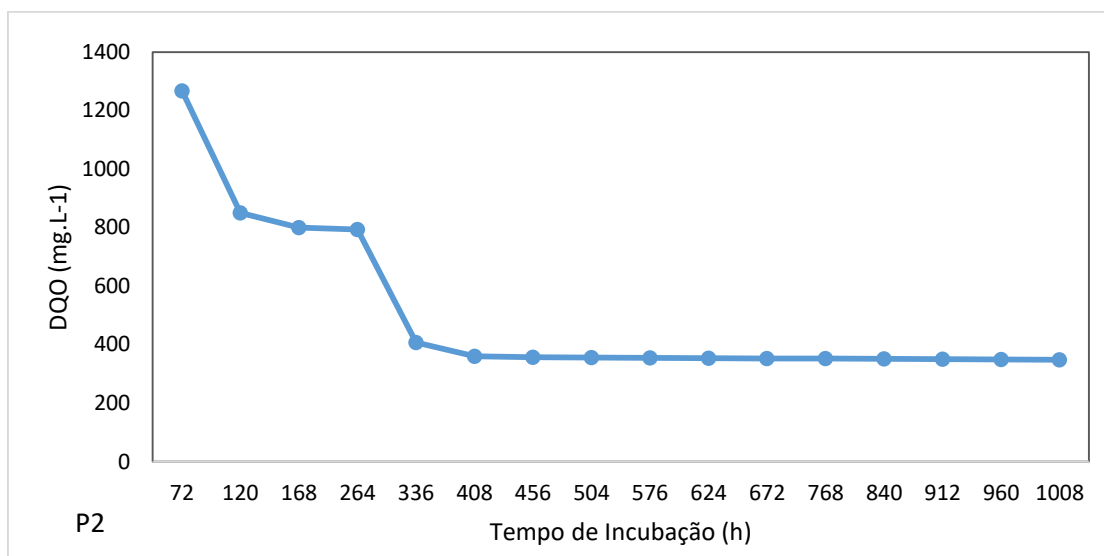
Figura 18 – Consumo de DQO ao longo do tempo de incubação das amostras, para o Ponto 1 e Ponto 2 Campanha 4.a)



Fonte: Autor (2022).

No entanto como não foram realizadas coletas de sedimento entre o período de 9 meses (campanha 4) a 27 meses (campanha 5), devido às restrições da COVID 19, não foi possível observar o momento exato de adaptação dos microrganismos as novas características do sedimento após a possível chegada da pluma de rejeito de minério de ferro.

Porém na campanha 5 ao observarmos as Figura 17, nota-se um aumento expressivo nos patamares dos valores da taxa específica de decaimento do DQO, sinalizando o aumento na velocidade de consumo da matéria orgânica, atingindo valores de concentração de DQO final do Ponto 1 de 364 mg DQO.L⁻¹ e do Ponto 2 357 mg DQO.L⁻¹ da campanha 5, mostram que os ácidos orgânicos, acético e fórmico, foram totalmente consumidos em 456 hs (19 dias), de incubação dos frascos e antes do fim do período de 45 dias (1008 hs) estipulados inicialmente para conclusão dos testes, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Consumo de DQO no Ponto 2 da Campanha 5

Fonte: Autor (2022).

Já as campanhas 6 e 7 mantiveram o aumento na taxa de decaimento da DQO, indicando, a adaptação do consorcio microbiano as novas características do sedimento, pois quanto mais aclimatado estiver o micro-organismo, dentro das condições de cultivo que se pretende, menor tempo durará esta fase (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1996; TORTORA; FUNKE; CASE, 2000).

Os valores da taxa de decaimento da DQO, obtidos nas amostras do P3, podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores médios da Taxa de decaimento da DQO do Ponto 3

Campanha	Amostra	K* Médio (mgDQO. L ⁻¹ .mg STV.h ⁻¹)	K Média (mgDQO . L ⁻¹ .h ⁻¹)	R ² Média
4	P3	0,003±0,001	27,96 ± 8,13	33 ± 17
5	P3	0,027±0,003	137,86 ± 11,14	87 ± 4
6	P3	0,032±0,004	108,64 ± 13,02	93 ± 0
7	P3	0,026±0,001	106,63 ± 2,89	91 ± 2

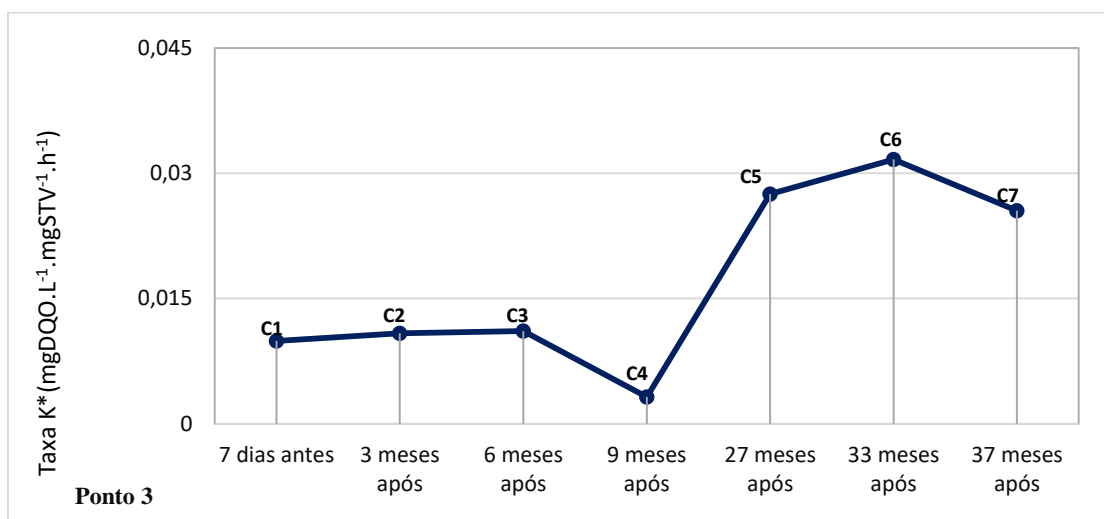
Fonte: Autor (2022).

No Ponto 3 na Figura 19, verifica-se que o menor valor da taxa específica de decaimento foi apresentado pela a campanha 4, 0,003 mgDQO.

$L^{-1}.mgSTV^{-1}.h^{-1}$, e o valor máximo de taxa de decaimento foi apresentado pela campanha 6, $0,032 mgDQO.L^{-1}.mgSTV^{-1}.h^{-1}$. Na Figura 20, as campanhas 5, 6 e 7 apresentaram resultados que evidenciam a estabilidade da taxa específica de DQO para o Ponto 3.

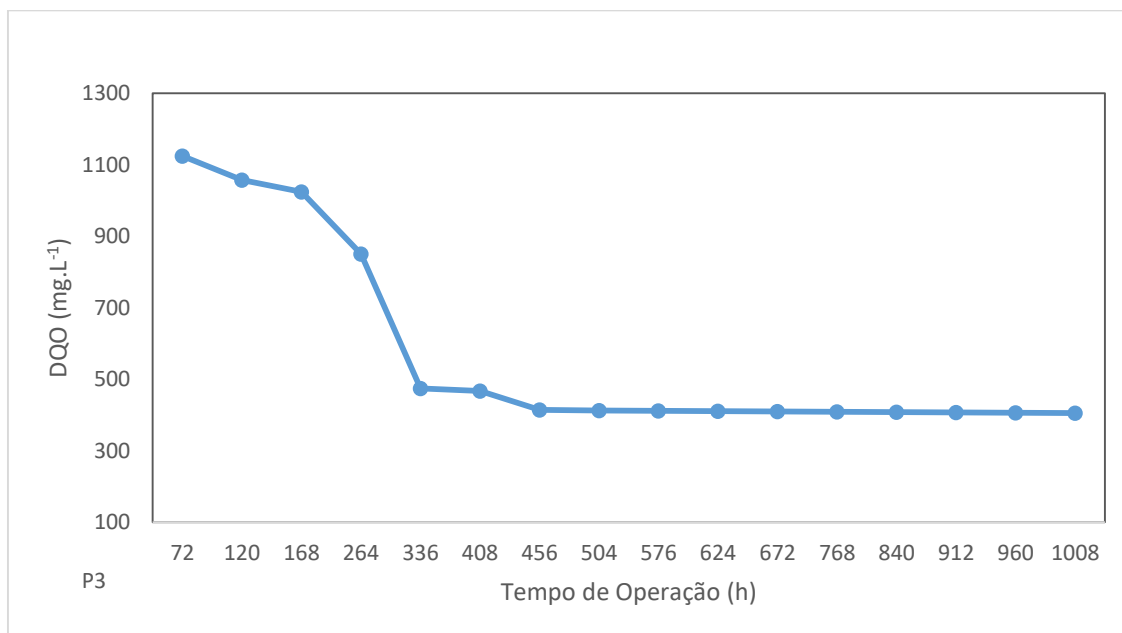
Essa estabilidade nos valores das análises realizados no sedimento coletado no Ponto 3 para as campanhas 5, 6 e 7, demonstram que o consórcio microbiano responsável pelo consumo da matéria orgânica, encontra-se na fase estacionária de crescimento, onde o número de indivíduos permanece constante no decorrer do tempo, havendo um equilíbrio entre a morte e a taxa de divisões na população.

Figura 20 – Taxa de decaimento específico do consumo de DQO ao longo do período de coleta das amostras, para o Ponto 3



Fonte: Autor (2022).

Nos valores de concentração de DQO do ponto 3 da campanha 5, evidencia-se que a matéria orgânica presente no sedimento, foi consumida em 456 hs (19 dias), de incubação antes período do fim do teste de 45 dias (1008 hs), conforme a Figura 21.

Figura 21- Consumo de DQO no Ponto 3 da Campanha 5

Fonte: Autor (2022).

Com a incoerência dos resultados obtidos nas análises do grupo “Controle”, não foi possível determinar a concentração do DQO, presente nessas amostras, uma vez que possíveis problemas como contaminação dos frascos podem ter ocorrido durante o período de incubação das amostras.

6.3 CONCENTRAÇÃO DE METANO

Por meio do ajuste do modelo de Gompertz modificado (Equação 5) foi possível determinar a concentração específica de metano acumulada (teórica), a taxa máxima de acúmulo do metano e a duração da fase *lag* das campanhas analisadas. A Tabela 20 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste para as amostras das campanhas 1,2 e 3.

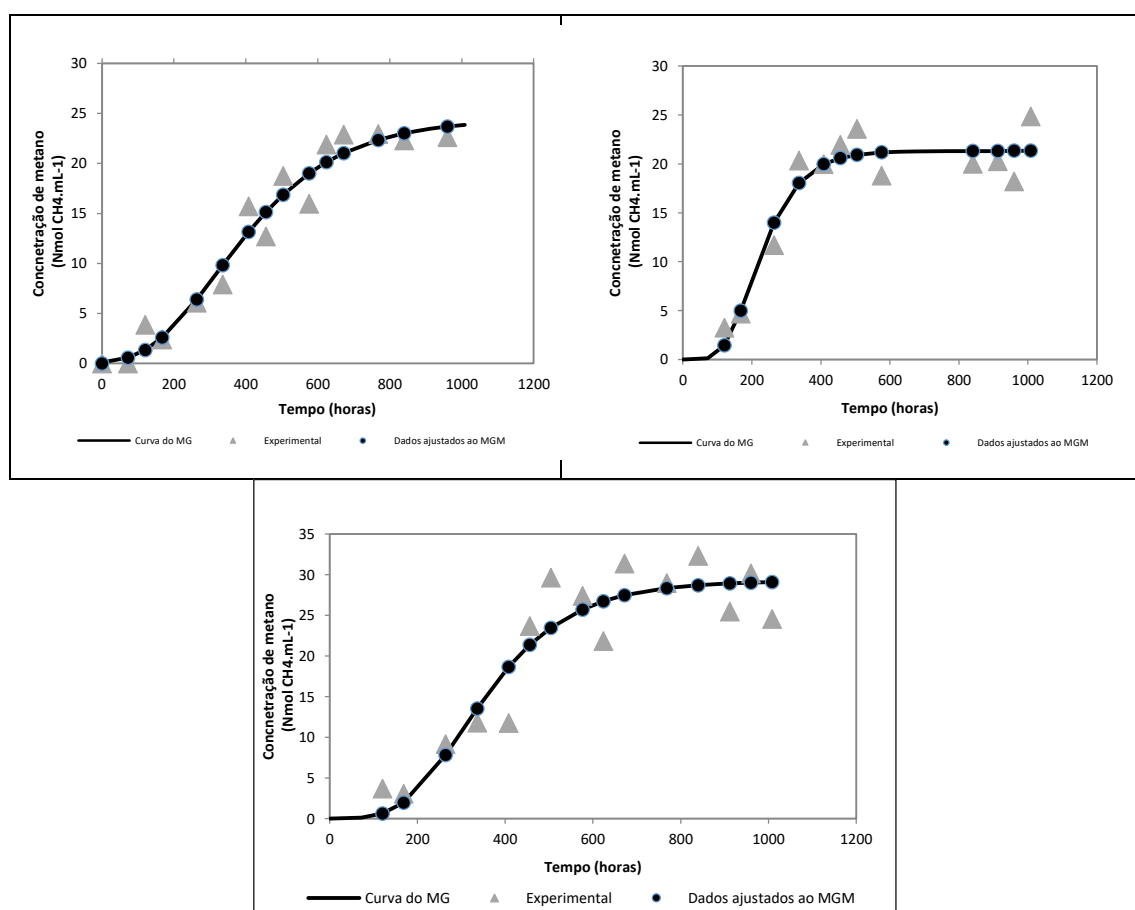
Tabela 20 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz para as amostras do "Mix"

Campanha	Amostra	P^* ($\text{Nmol CH}_4 \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{mgSTV}^{-1}$)	λ^* ($\text{h} \cdot \text{mgSTV}^{-1}$)	Rm^* ($\text{Nmol CH}_4 \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{mgSTV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	Mix 1	$6,59\text{E-}04 \pm 9,04\text{E-}04$	$3,67\text{E-}03 \pm 4,53\text{E-}04$	$1,99\text{E-}06 \pm 6,14\text{E-}07$
2	Mix 2	$2,61\text{E-}03 \pm 1,13\text{E-}03$	$1,78\text{E-}03 \pm 1,65\text{E-}03$	$5,15\text{E-}06 \pm 3,06\text{E-}06$
3	Mix 3	$5,14\text{E-}04 \pm 1,16\text{E-}04$	0	$1,66\text{E-}06 \pm 7,67\text{E-}07$

Fonte: Autor (2022).

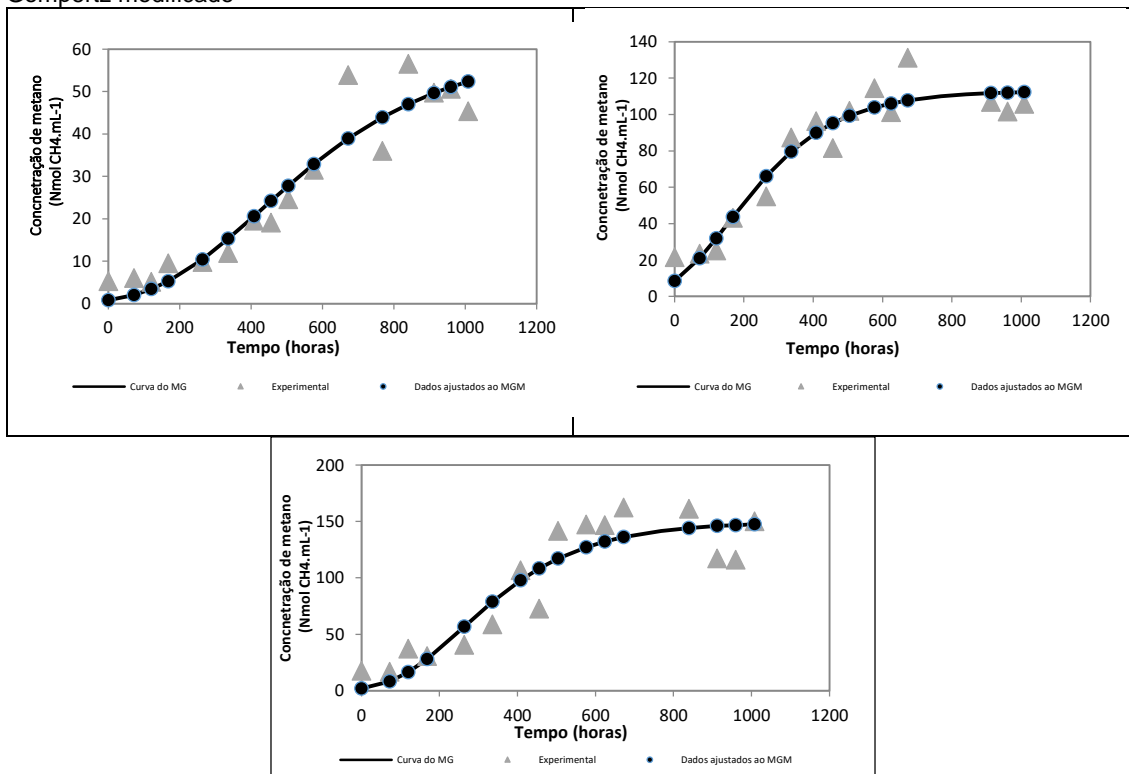
Nas Figuras 22, 23 e 24, observa-se o comportamento da curva de ajuste do modelo de Gompertz para as amostras do "Mix", campanhas 1, 2 e 3.

Figura 22 – Curvas referentes a concentração de metano nas réplicas do Mix C1 ajustados ao modelo de Gompertz modificado



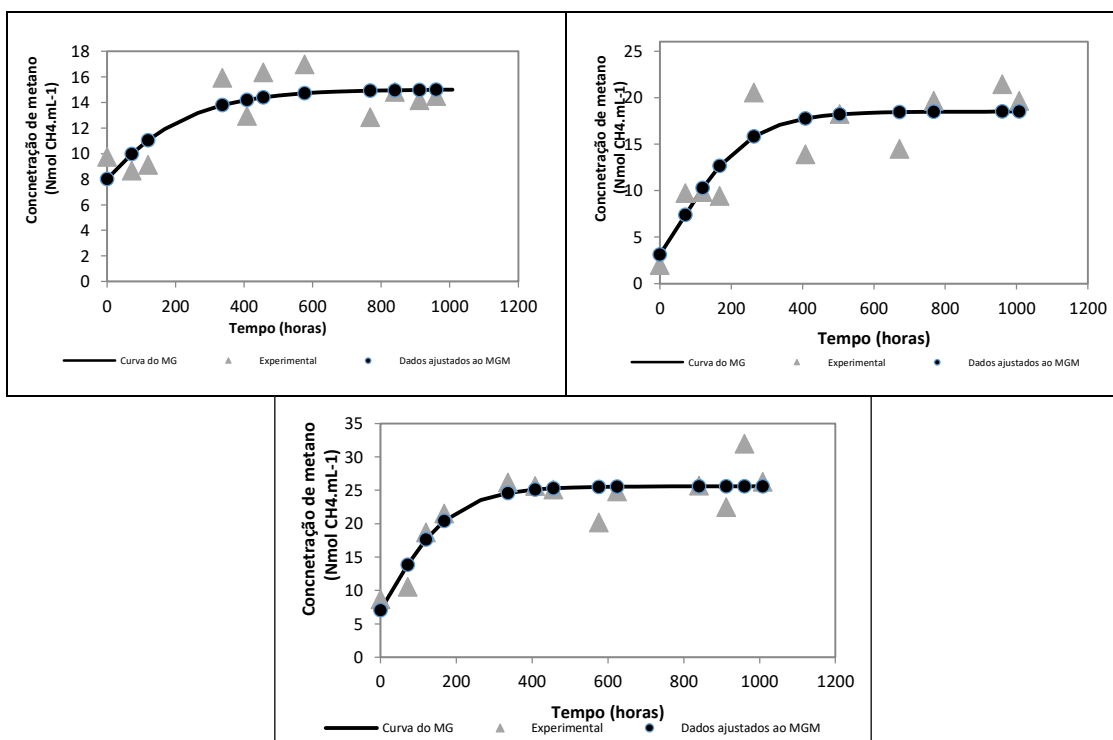
Fonte: Autor (2022).

Figura 23 – Curvas referentes a concentração de metano nas tréplicas do Mix C2 ajustados ao modelo de Gompertz modificado



Fonte: Autor (2022).

Figura 24 - Curvas referentes a concentração de metano nas tréplicas do Mix C3 ajustados ao modelo de Gompertz modificado



Fonte: Autor (2022).

De acordo com o modelo de Gompertz a concentração máxima de CH₄ ao final do ensaio para a Campanha 2 estaria perto de 107,49 Nmol CH₄.mL⁻¹ o que não ocorreu, haja vista que a tréplica desta campanha que alcançou a maior concentração de CH₄ foi de 162,26 Nmol CH₄.mL⁻¹.

No entanto, ao analisar a curva ajustada, observa-se um claro comportamento ascendente, para as campanhas 1 e 2 o que sugere que, possivelmente a concentração de CH₄ não teria se estabilizado ainda nas 1008hs decorridas de ensaio, ou seja, não foram obtidos pontos experimentais suficientes para o modelo em questão.

No que diz respeito as campanhas 4, 6 e 7, os valores experimentais obtidos não apresentaram ajuste ao modelo de Gompertz, devido a discrepância nos valores experimentais observados entre as triplicatas, o que indica possíveis problemas durante alguma das etapas de preparação ou análise dos ensaios de quantificação do biogás.

Nas Tabelas 21, 22 e 23, observa-se os valores cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz para a Campanha 5, onde a máxima concentração específica de CH₄ foi de 9,06E-03 Nmol CH₄.mL⁻¹.STV⁻¹ no Ponto 1 e a menor fase *lag* foi de 2,0E-02 no Ponto 3.

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz

Campanha	Amostra	P* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ .STV ⁻¹)	λ* (h.mgSTV ⁻¹)	Rm* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ .mgSTV ⁻¹ .h ⁻¹)
4	P1	--	--	--
5	P1	9,06E-03±1,17E-03	1,68E-08±2,58E-08	2,07E-05±2,53E-05
6	P1	--	--	--
7	P1	--	--	--

*-- Valores não ajustados no modelo de Gompertz.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 22 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz

Campanha	Amostra	P* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ .STV ⁻¹)	λ* (h.mgSTV ⁻¹)	Rm* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ .mgSTV ⁻¹ .h ⁻¹)
4	P2	--	--	--
5	P2	1,55E-02± 2,64E-03	2,43E-08±3,601E-03	2,64E-03±1,55E-02
6	P2	--	--	--
7	P2	--	--	--

*-- Valores não ajustados no modelo de Gompertz.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de Gompertz

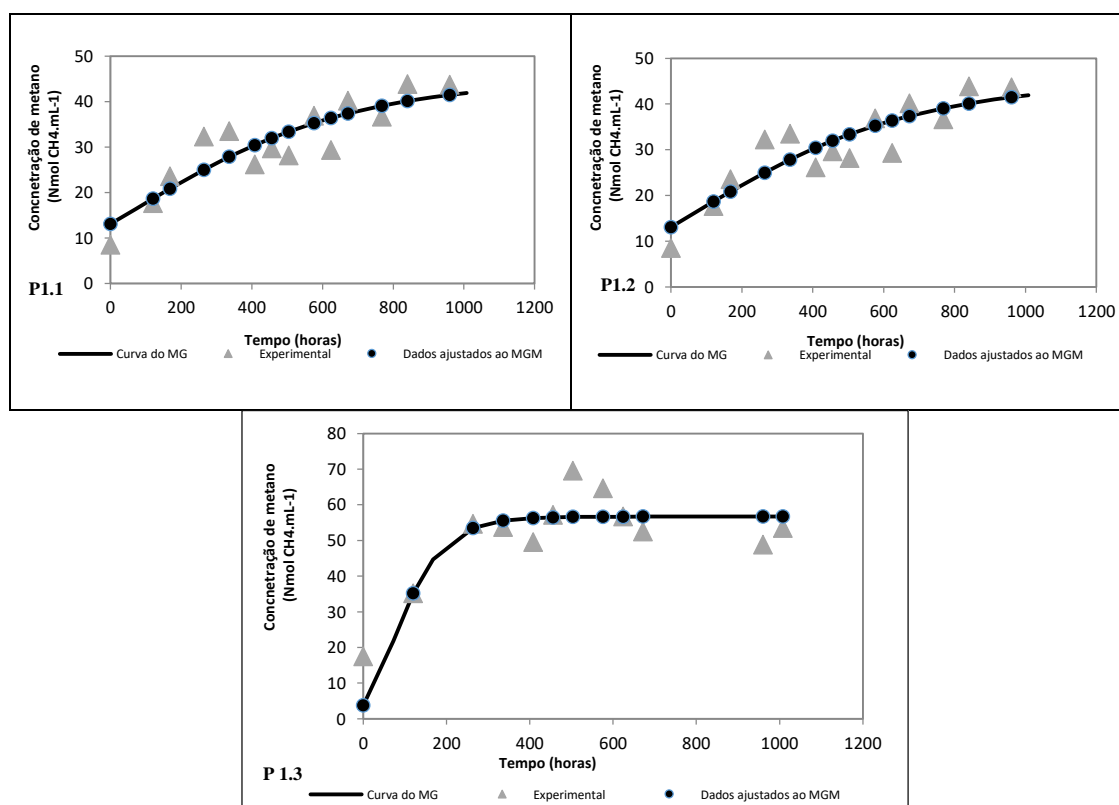
Campanha	Amostra	P^* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ . STV ⁻¹)	λ^* (h.mgSTV ⁻¹)	Rm^* (Nmol CH ₄ .mL ⁻¹ .mgSTV ⁻¹ .h ⁻¹)
4	P3	--	--	--
5	P3	1,47E-02±1,75E-03	2,0E-02±3,6E-03	1,0E-04±1,38E-05
6	P3	--	--	--
7	P3	--	--	--

*-- Valores não ajustados no modelo de Gompertz.

Fonte: Autor (2022).

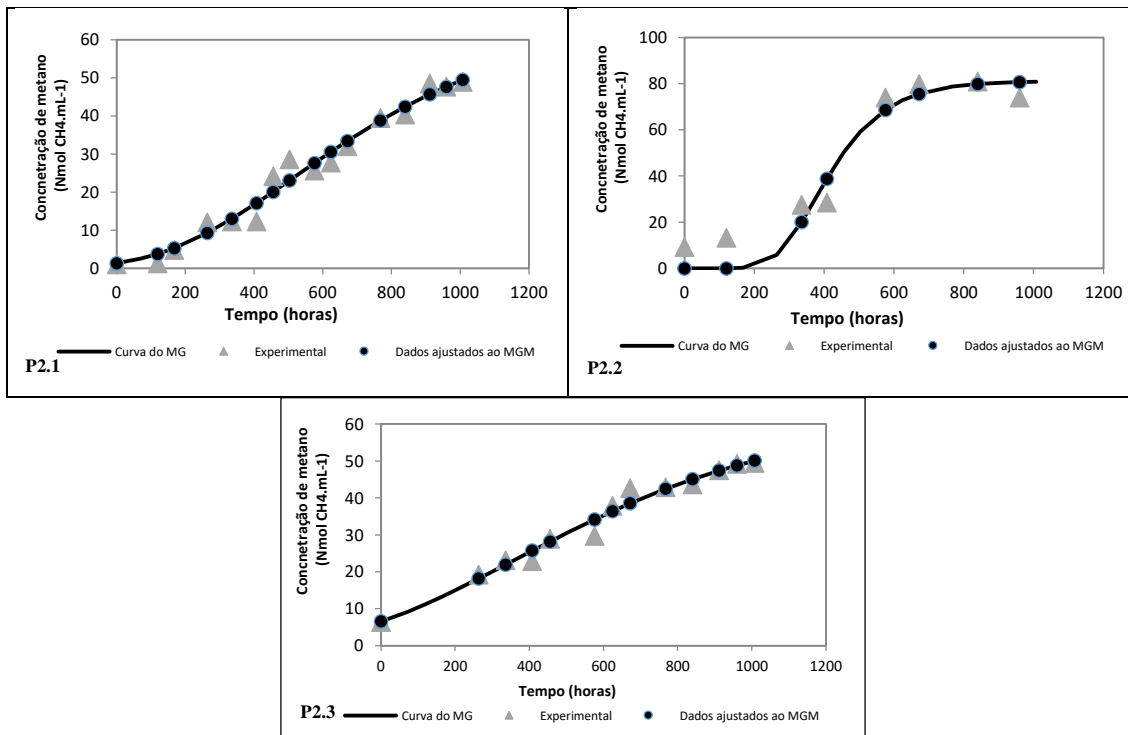
Nas Figuras 25, 26 e 27, pode-se observar o comportamento dos dados experimentais em função do tempo de inoculação dos frasco, ajustados a curva do modelo de Gompertz modificada, para os pontos 1, 2 e 3 da Campanha 5.

Figura 25 - Dados da concentração de metano nas réplicas do Ponto1 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz



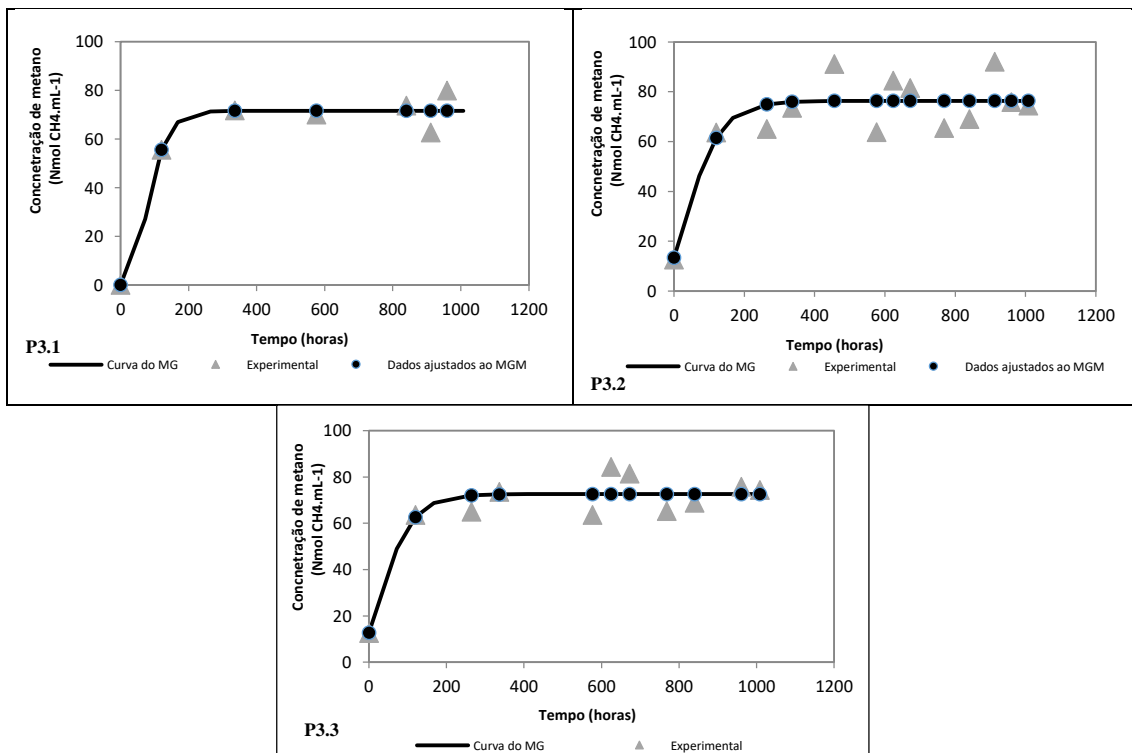
Fonte: Autor (2022).

Figura 26 - Dados da concentração de metano nas tréplicas do Ponto2 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz



Fonte: Autor (2022).

Figura 27 - Dados da concentração de metano nas tréplicas do Ponto 3 da C5 ajustados ao modelo de Gompertz



Fonte: Autor (2022).

Nas Figuras 25 e 26, nota-se que o modelo superestimou a concentração máxima de metano no biogás no Ponto 1 ($K_{\text{médio}} 248,66 \pm 4,92 \text{ mgDQO.L}^{-1}$) e no Ponto 2 ($K_{\text{médio}} 146,55 \pm 49,72 \text{ mgDQO.L}^{-1}$). De acordo com o modelo de Gompertz a concentração média de metano ao final do ensaio, para o Ponto 1 seria de $48,39 \text{ Nmol CH}_4.\text{mL}^{-1}$ e no Ponto 2 seria de aproximadamente $69,81 \text{ Nmol CH}_4.\text{mL}^{-1}$. No entanto os valores de concentração máxima de metano obtido para o Ponto 1 foi de $56,68 \text{ Nmol CH}_4.\text{mL}^{-1}$, para o Ponto 2 e de $81,15 \text{ Nmol CH}_4.\text{mL}^{-1}$.

Mostrando que embora os valores de ajuste do modelo de Gompertz tenham ficado próximo aos valores experimentais obtidos nas análises do Ponto 1 e 2 da Campanha 5, a curva ajustada apresentou um comportamento ascendente, sugerindo que assim como as campanhas 1, 2 e 3, há a possibilidade de que as campanhas não se estabilizaram no decorrer do período de 1008h (45 dias do tempo de incubação), ou seja, não foram obtidos pontos experimentais suficientes para que o modelo em questão.

Pois uma vez que o conjunto de dados analisados não atingiu seu ponto de inflexão o ponto no tempo em que a taxa de crescimento muda de crescente para decrescente (FRANS, 1994), fazendo com que os valores obtidos não se ajustasse a curva do modelo de Gompertz, não foi possível utilizar o modelo para ajustar uma curva de crescimento para o experimento que determinasse os valores de concentração máxima, bem como a fase lag e a taxa máxima de concentração de CH_4 .

Já no Ponto 3 da Campanha 5, a concentração máxima média de metano obtida experimentalmente foi bem próxima à prevista pelo modelo utilizado $73,54 \text{ Nmol CH}_4.\text{mL}^{-1}$, apresentando uma boa relação entre os valores experimentais e os dados ajustados ao modelo de Gompertz.

No que diz respeito a fase lag das campanhas, de acordo com o modelo de Gompertz observou-se que quanto maior a taxa de decaimento do DQO da amostra (K^*), menor a fase lag da concentração de metano, o que está coerente com a literatura, uma vez que o modelo de Gompertz é uma função exponencial dupla, que descreve uma curva sigmoide assimétrica, com ideia de representar a limitação de espaço e/ou nutrientes, bem como a produção de metabólitos tóxicos, com a velocidade de crescimento, crescendo até um máximo e não

diminuindo depois, se assemelhando as 3 primeiras fases do crescimento microbiológico (NAKASHIMA; ANDRÉ; FRANCO, 2000; ZHOU *et al.*, 2012).

7 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados aqui obtidos e discutidos no decorrer do trabalho foi possível concluir que:

- a) Por meio dos ensaios de atividade metanogênica observou-se que as alterações na comunidade microbiana iniciaram-se a partir da campanha 4, apresentando um comportamento similar as fases teóricas do crescimento bacteriano.
- b) As mudanças nos patamares dos valores de concentração de sólidos ocorreram também a partir das amostras da campanha 4, indicando maior concentração de matéria orgânica nos frascos inoculados.
- c) Existem diferença de concentração de sólidos, consumo de DQO e concentração de CH₄ entre os pontos analisados ao longo do perfil do reservatório.
- d) Os maiores valores de concentração máxima (teórica) de CH₄, forma obtidos pela campanha 5, ocasionado pela alta taxa de decaimento específico do DQO.
- e) Para as análises de concentração de CH₄ das Campanha 4, 6 e 7, os resultados foram insatisfatórios para análise estatística que foram realizadas utilizando o modelo de Gompertz, uma vez que o modelo experimental não se ajustou ao modelo teórico.
- f) Para as amostras controle (sem adição de fonte de carbono) os dados experimentais obtidos para cálculo da taxa de decaimento de DQO e concentração máxima de metano, não foram satisfatórios para obtenção de uma análise estatística, pois não havia coerência entre os dados obtidos, indicando possíveis erros ocasionados ao longo da amostragem ou realização das análises.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. F. **Estudo da diversidade microbiana metanogênica em reatores UASB tratando esgoto sanitário**. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- ALMEIDA, N. S. **Influência da Temperatura na Geração Biogênica de Metano e Dióxido de Carbono na Formação IRATI, Permiano da Bacia Paraná**. 2018. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 22 – 32, 2018.
- AMADO, A. **Rios e lagos e o efeito estufa: importantes fontes de gás carbônico para a atmosfera**. Rio Grande do Norte, 2014. Disponível em: <https://limnologia.wordpress.com/2014/11/14/rios-e-lagos-e-o-efeito-estufa-importantes-fontes-de-gas-carbonico-para-a-atmosfera/>. Acesso em: 22 jan 2022.
- APHA. **Standard Methods: for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington: **American Public Health Association 2540**, p. 1546, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>. Acesso: 15 maio 2020.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Minério de Ferro**. Rio de Janeiro: BNDES, 2014. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/4802/1/BS%2039%20min%C3%A9rio%20de%20ferro_P.pdf. Acesso: 15 mar. 2022.
- BARTLETT, K.B.; HARRISS, R.C. Review and assessment of methane emissions from wetlands. **Chemosphere**, New Hampshire v.26, n.1-4, p. 261-320, 1993.
- BASTVIKEN, D. Methane. *In*: LIKENS, G. E. **Encyclopedia of Inland Waters**. Oxford: Elsevier, 2009.
- BASTVIKEN, D.; EJLERTSSON, J.; TRANVIK, L. Measurement of methane oxidation in lakes: a comparison of methods. **Environmental science, technology**, ACS Publications, v. 36, n. 15, p. 3354–3361, 2002.
- BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S.V.; PAVLOSTATHIS, S.G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V.A. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes; Anaerobic Digestion Model n. 1, **Scientific and Technical Report n. 13**, IWA Publishing, London, UK 2002.
- BELGER, L.; FORSBERG, B.R.; MELACK, J.M. Carbon dioxide and methane emissions from interfluvial wetlands in the upper Negro River basin, Brazil. **Biogeoquímica**, Switzerland v. 105, p. 171-183, 2011.

BOONE, D. R.; WHITMAN, W.B.; ROUVIÈRE, P. Diversidade e Taxonomia de Metanogênicos. *In*: FERRY, J.G. (eds). **Metanogênese**. Boston: Springer, 1993. p. 35-80.(Série de Microbiologia de Chapman & Hall).

BORREL, G. *et al.* Production and consumption of methane in freshwater lakes ecosystems. **Research in Microbiology**, Paris, França v.162, p.832 - 847, 2011.

CHEN, C. ; WANG, J. Removal of Pb²⁺, Ag⁺, Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution by brewery's waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 151, p.65–70, 2008.

CHERNICHARO, C. A. **Reatores Anaeróbios, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuais**. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

CICERONE, R. J.; OREMLAND, R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. **Global Biogeochemical Cycles**, [s.l.], v.2, n.4, p.299-327, 1988.

COLE, J.J.; PRADARIA, Y.T.; CARACO, N.F.; MCDOWELL, W.H.; TRANVIK, L.J.; STRIEGL, R.G.; DOWNING, J.A.; MIDDELBURG, J.J.; MELACK, J. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, [s.l.], v.10, p. 171- 184, 2007.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DE MINAS GERAIS – CODEMGE. **Recursos minerais: cenário geológico**. Belo Horizonte: CODEMGE, 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/recursos-minerais-cenario-geologico/large/image3.png>. Acesso: 15 fev.2022.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM – **Planejamento estratégico 2019-2023**. Brasília, 2018. Disponível em: https://www.cprm.gov.br/publique/media/planejamento_estrategico/plano_estrategico_2019_2023_jul22.pdf. Acesso: 15 mai 2022.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS - COPASA MG. **Abastecimento de água na região do Rio Paraopeba, (2019b)**.Belo Horizonte: COPASA, 2019a. Disponível em: http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/imprensa/noticias/releases/2019rel/fevereiro19rel/rel-situacao_abastecimento_25_02. Acesso em: 11 abr. 2020.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS - COPASA MG. **COPASA inicia obra de captação de água do Rio Paraopeba em Brumadinho, (2019c)**.Belo Horizonte: COPASA, 2019b. Disponível em:<http://www.copasa.com.br/media2/Noticia2015/CaptacaoParaopebaBrumadinho.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2020.

CONRAD, R. O ciclo global do metano: avanços recentes a compreensão dos processos microbianos envolvidos. **Environmental Microbiology Reports**, [s.l.], v.1, ed. 5, 2009.

CONRAD, R. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, O₂, C, S, N₂O, and NO). **Microbiological Review**, [s.l.], v.60, p.609–640, 1996.

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAOPEBA – CIBAPAR. **Águas do Paraopeba**. Betim: CIBAPAR, 2008. Disponível em: www.aguasdoparaopeba.org.br. Acesso: 20 fev. 2020.

DEURSEN, M. V. **Biodegradation of a pesticide mixture under different redox conditions**. 2016. Thesis (Doctoral in Environmental Technology) University of Wageningen, Netherlands, 2016.

DOWNING, J.A Global limnology: up-scaling aquatic services and processes to planet Earth. **Verh. Internat. Verein. Limnol**, [s. l.], v.30, part. 8, p. 1149–1166, 2009.

DUAILIBI, J. Fotos mostram como era a mina Córrego do Feijão, em Brumadinho, em 2008. **G1**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/politica/blog/julia-duailibi/post/2019/02/01/fotos-mostram-como-era-a-mina-corrego-do-feijao-em-brumadinho-em-2008.ghtml>. Acesso em: 15 maio 2021.

ELETROBRAS FURNAS. **Usina do Retiro Baixo**. Brumadinho: Eletrobras Furnas, 2022. Disponível: www.furnas.com.br/subsecao/131/usina-retiro-baixo. 2022. Acesso: 22 abr. 2022.

FENCHEL, T. *et al.* **Bacterial biogeochemistry: the ecophysiology of mineral cycling**. 3. ed. Sandiego: Academic Press, 2012.

FIELDS, M.; AGARDY, F. J. **Oxygen toxicity in digesters**. *In*: 26 Industrial Wastes Conference. 1971.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções Sigmoidais aplicadas na determinação da Atividade Metanogênica Específica-AME. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.141-150, dez. 2010.

FRANS, P. H. Fitting a Gompertz Curve. **Journal of the Operational Research Society**, Netherlands, v.45, n. 1, p.109 – 113 , 1994.

GARCIA, J.L.; PATEL, B.K.C.; OLLIVIER, B. Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archaea. **Anaerobe**. [s. l.], v.6, n.4, p.205-226, 2000.

GOOGLE EARTH. **Reservatório de Retiro Baixo: Rio Paraopeba**. 2016. Disponível em: <https://earth.google.com/web/>. Acesso: 15 mar. 2020

GOYER R.A.; CLARKSON T. W. Toxic effects of metals. *In*: KLAASEN, C. D. **Casarett, Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**. 5 ed. Nova York: McGraw-Hill Health, 2001. p.861-867.

GLOBAL IRON ORE MINNING. **Consumo global de minério de ferro 2017 - 2050**. Londres, 2017: Disponível em: <https://www.globaldata.com/data-insights/mining/global-consumption-of-iron-ore-1092749/>. Acesso: 8 jan. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. **Relatório de Atividade 2019**. [S. l.], Disponível em: [http:// https://ibram.org.br/relatorios-de-atividades/2019.pdf](http://https://ibram.org.br/relatorios-de-atividades/2019.pdf); Acesso em: 12 fev. 2020.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS – IGAM. **Estudos das metas de qualidade bacia hidrográfica do Rio Paraopeba**. Arquivado em 4 de Agosto de 2007. Disponível em: http://aguas.igam.mg.gov.br/aguas/downloads/acordo_resultados/Estudo_Meta_s_Paraopeba.pdf . Acesso: 27 set. 2019.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **Summary for Policymakers Climate Change** - Switzerland. 2013. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf. Acesso: 21 fev. 2022.

INTERNATIONAL HYDROPOWER ASSOCIATION - IHA. **Carbon emissions from hydropower reservoirs: facts and myths**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.hydropower.org/blog/carbon-emissions-from-hydropower-reservoirs-facts-and-myths>. Acesso: 15 jan. 2022.

JOYCE, J.; JEWELL, P.W. Physical controls on methane ebullition from reservoirs and lake. **Environmental, Engineering Geoscience, Assoc. Eng. Geologists**, [s. l.], v.9, n. 2, p.167-179, 2003.

KHAN, A.W.; TROTIER, T. M. Efeito de compostos contendo enxofre na degradação anaeróbica de celulose em metano por culturas mistas obtidas de lodo de esgoto. **American Society Microbiology**, [s. l.], v.35, n. 6, 1978.

KIRSCHKE, S. *et al.* Três décadas de fontes e sumidouros globais de metano. **Nature Geosci**, [s. l.], v. 6, p. 813-823 2013.

KISPERGHER, E. M. **Digestão Anaeróbia De Efluentes Da Indústria De Alimentos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KLEIKEMPER, J.; POMBO, S.A.; SCROTH, M.H.; SIGLER, W.V.; PESARO, M.; ZEYER, J. Activity and diversity of methanogens in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, [s. l.], v.71, n.1, p.149-158, 2005.

LARA, L. G.; MELO, J. A. **Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba**. IV Encontro dos Comitês afluentes do Rio São Francisco. Salvador. Outubro,

2017. Disponível em: cbhsaofrancisco.org.br/2017/download/centro-dedocumentacao/iv_encontro_dos_comites_afluentes_do_rio_sao_francisco_2017/APRESENTACAO-CBH-PARAOPEBA-MG.pdf. Acesso em: 15 maio 2022

LE MER J.; ROGER P. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A Review. **European Journal of Soil Biology**. [s. l.], v.37, p.25–50, 2001.

LETTINGA G. Sustainable integrated biological wastewater treatment. **Water Sci. Technol.** [s. l.], v.33, n.3, p.85-98, 1996.

LIIKANEN, A. **Greenhouse gas and nutrient dynamics in lake sediment and water column in changing environment**. 2002. Dissertation (Doctoral, University of Kupio), Kupio, p125-154. 2002.

MANNICH, M. **Estimativa de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios e Lagos**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia) Universidade Federal do Paraná, p.70, 2013.

MARINHO, C.; FONSECA, A.L.S.; MINELLO, M.; ESTEVES, F. A. Resultados e perspectivas sobre o estudo do metano nas lagoas costeiras da restinga de Jurubatiba e na Lagoa Imboassica na região norte do estado do Rio de Janeiro. *In*: ROCHA, C. F. D.; ESTEVES, F. A.; SCARAMO, F.R. (org). **Pesquisas de longa duração na restinga de Jurubatiba - Ecologia, história natural e conservação**. São Carlos: RiMa, 2004. p. 273-294.

MAROTTA, H. Os fatores reguladores do metabolismo aquático e sua influência sobre o fluxo de dióxido de carbono entre Lagos e a atmosfera. **O Ecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v 10, n.2, p.177-185. 2006.

MCCARTY, P. L., MCKINNEY, R. E. Volatile Acid Toxicity in Anaerobic Digestion. **Journal Water Pollution Control Federation**, [s. l.], v.33, n.3, p.223–232, 1961.

METCALF, L.; EDDY, H., P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH.p.70, 2017.

MOURA, C. L. **Distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo do RIO Embu Mirin – SP**. 2002. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências), São Paulo, 2002.

MUDULI, P. R. *et al.* Distribution of dissolved inorganic carbon and net ecosystem production in a tropical brackish water lagoon. India: **Continental Shelf Research**, Elsevier, v. 64, p. 75–87, 2013.

NAKASHIMA, S.M.K.; ANDRÉ, D.S.; FRANCO, B.D.G.M. Revisão: Aspectos Básicos da Microbiologia Preditiva. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s. l.] v.3, p.41-51, 2000.

NARIHIRO, T.; SEKIGUCHI, Y. Oligonucleotide primers, probes and molecular methods for the environmental monitoring of methanogenic Archaea. **Microbial Biotechnology**, Oxford, [s. l.] v.4, n.5, p.585-602, 2011.

NEUFELD, R. D.; MACK, J. D.; STRAKEY, J. P. Anaerobic Phenol Biokinetics. **Journal Water Pollution Control Federation**, [s. l.], v.52, n.9, p.2367–2377, 1980.

NICOLAU, P. B. **Microrganismo e ambiente: ar e água, solo e extremos**. Portugal: Universidade Aberta do Brasil, 2010. Disponível em: https://repositorioaberto.uab.pt/bitstream/10400.2/6135/1/UT4_Microrganismos%20e%20Ambiente.pdf. Acesso em: 3 jun. 2020.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: Uma Alternativa Energética**. São Paulo: Nobel, 1986.

PAVIA, L. D.; KRIZ, G; LAMPMAN, G; ENGEL, R. **Introduction to organic laboratory techniques: a microscale approach**. 4a. ed. [S. l.]: Cengage Learning, 2006.

PELCZAR, M J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2v, 1996.

PINTO-COELHO, R. M. **Fundamentos em ecologia**. [S. l.], Artmed Editora, 2009.

POLIGNANO, M. V.; LEMOS, R. S. Rompimento da barragem da Vale em Brumadinho: impactos socioambientais na Bacia do Rio Paraopeba. **Ciência e Cultura**. São Paulo, vol.72 n.2, jun. 2020.

RAYMOND, A., P. Emissões globais de dióxido de carbono de águas interiores. **Natureza**, [s. l.], n.503, p.355-359, 2013.

RETIRO BAIXO ENERGÉTICA. **Imagens da Usina RBE**. Belo Horizonte: RBE, 2021. Disponível em: <https://www.rbe.com.br>. Acesso em: 20 mar. 2021.

RIEGRAF, C. **The change in herbicide toxicity upon biodegradation under diferent redox conditions**. 2016. Dissertation (Master Degree in Environmental Technology) - Wageningen University, Wageningen, 2016.

ROGERS, J. E.; WHITMAN, W. B. **Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes**. Washington, D.C: American Society for Microbiology. 1991.

ROLAND, F. *et al.* Variability of carbon dioxide flux from tropical (Cerrado) hydroelectric reservoirs. **Aquatic Sciences**. Springer [S. l.], v. 72, n. 3, p.283-293, 2010.

RUDD, J.W.M.; TAYLOR, C.D. Methane cycling in aquatic environments. **Adv Aquat Microbiol**. [S. l.], v. 2, p.77–150, 1980.

RUDD, J. W. M.; HAMILTON, R. D. Methane cycling in a eutrophic shield lake and its effects on whole lake metabolism. **Limnol. and Oceanogr.** [S.l.], v.23, n.2, p.337-348, 1978.

SANSEVERINO, A. M.; BASTVIKEN, D.; PICKOVA, J., ENRICH-PRAST, A. Methane carbon supports aquatic food webs to the fish level. PloS one, **Public Library of Science**, v. 7, n. 8, p. 42, 2013.

SAYER J.A.; GADD, G.M. Binding of cobalt and zinc by organic acids and culture filtrates of *Aspergillus niger* grown in the absence or presence of insoluble cobalt or zinc phosphate. **Mycological Research**, [s. l], v.105, n.10, p. 261–1267, 2001.

SISTEMA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DE MINAS GERAIS - SISEMA. **Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos**. Belo Horizonte: SISEMA, 2021. Disponível em: idesisema.meioambiente.mg.gov.br. Acesso em: 11 jan. 2021.

SISTEMA INTEGRADO DE INFORMAÇÃO AMBIENTAL – SIAM. **Licenciamento Ambiental 2018**. Belo Horizonte: SIAM, 2018. Disponível em: <https://apublica.org/wp-content/uploads/2019/02/item-52-vale-sa-mina-de-corrego-do-feijao-1-2.pdf>. Acesso em: 10 mar.2020.

TAYLOR S.R.; MCLENNAN S.M. **The continental crust: Its composition and evolution**. Estados Unidos: [s. n], 1985.

TEODORU, C. R.; PRAIRIE, Y. T.; DEL GIORGIO, P. A. Spatial Heterogeneity of Surface CO₂ Fluxes in a Newly Created Eastmain-1 Reservoir in Northern Quebec, Canada. **Ecosystems**, New York, v. 14, ed. 1, p. 28-46, 2011.

TEPAVITCHAROVA, S.; TODOROV, T.; DASSENAKIS, M.; PARASKEVOPOULOU, V. Chemical speciation in waters influenced by lead-zinc metallurgical industry. **Environmental Monitoring and Assessment**. [S. l], v. 169, n. 1–4, p. 27–36, 2010.

TOERIEN, D.F., THIELE, P.G., PRETORIUS, W.A. Substrate flow in anaerobic digestion, **5th International Conference on Water Pollution Research**. San Francisco, CA. USA.p.1325, 1970.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000.

TRANVIK, L. J. *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. **Limnology and Oceanography, Wiley Online Library**. [s. l], v. 54, n. 6, 2009.

VALE DO RIO DOCE. **Brumadinho**. Brumadinho: Vale do Rio Doce, 2019a. Disponível em: <http://www.vale.com/esg/pt/Paginas/Brumadinho.aspx#:~:text=A%20barragem%20foi%20constru%C3%ADda%20em,crista%20era%20de%20720%20metros>.2019 - Acesso em: 15 fev. 2020.

- VALE DO RIO DOCE. **Esclarecimentos Mina Córrego do Feijão 2019**. Brumadinho: Vale do Rio Doce, 2019b. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/Esclarecimentos-sobre-a-barragem-I-da-Mina-de-Corrego-do-feijao.aspx.2019> - Acesso em: 15 fev. 2020.
- VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**, Campina Grande Epgraf, 1994.
- VERGILIO, C.D.S. *et al.* Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). **Sci Rep.** [s. l], v.10, n.1, p.1-12, Apr 2020.
- VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de Rios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007.
- ZEIKUS, J.G; WINFREY, M.R. Temperature limitation of methanogenesis in aquatic sediments. **Appl. Environ. Microbiol.** [s. l], v. 31, n. 1, p. 99-107, 1976.
- ZINDER, SH. Ecologia Fisiológica de Metanogênicos. *In*: FERRY, J.G. (eds) **Metanogênese**. Boston: Springer, 1993. (Série de Microbiologia de Chapman & Hall).
- ZHOU, K. *et al.* Effect of combined function of temperature and water activity on the growth of *Vibrio Harveyi*. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 43, n. 4, p. 1365- 1375, 2012.
- ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, [s.l], v. 64, p. 41-59, 1989.
- ZYLSTRA G.J., GIBSON D.T. Aromatic hydrocarbon degradation: a molecular approach. **Genet Eng**, New York, v.13, p.183-203, 1991.
- WETZEL, R. G. **Limnology**. Philadelphia: Saunders, 1983.
- WETZEL, R.G.; LIKENS, G. E. **Limnological Analysis**. Nova York: Springer-Verlag, 1995.
- WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. **Earth Sci. Rev**, [s. l], v.57, p.177-210, 2002.

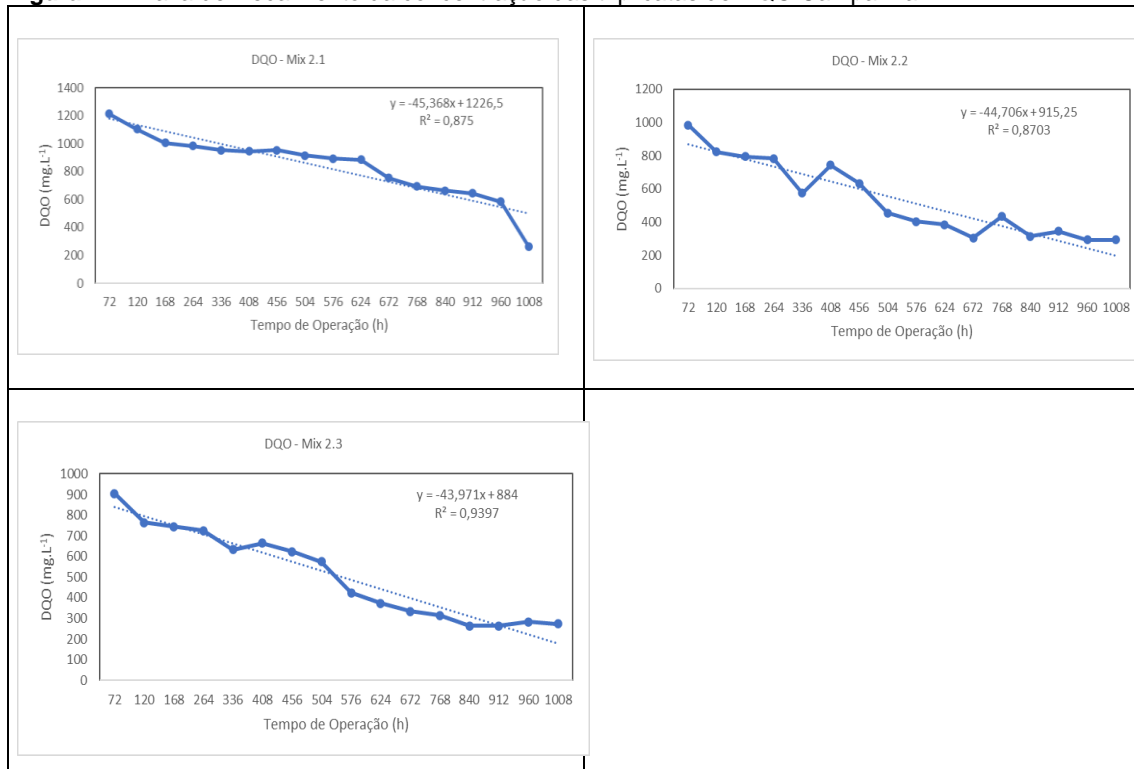
APÊNDICE A – Valores da taxa de decaimento do DQO por triplicata, ponto a ponto

Figura A1 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 1.



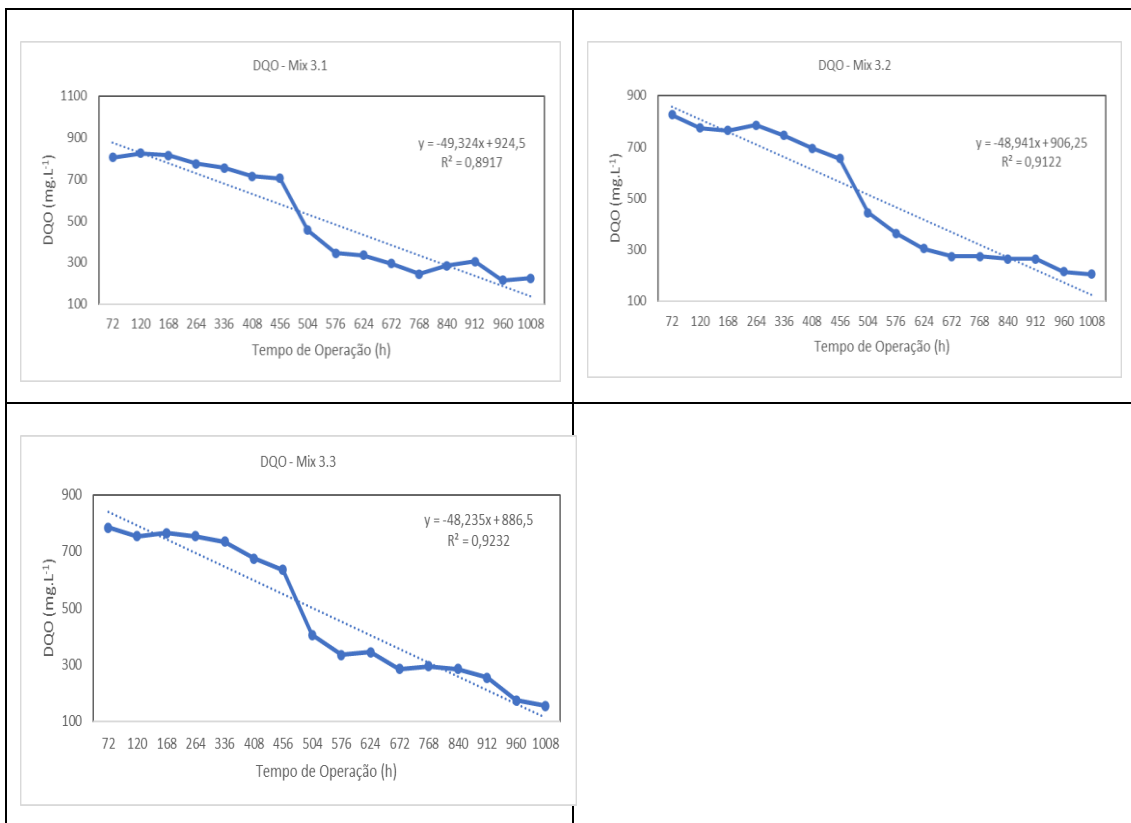
Fonte: Autor.

Figura A2 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 2.



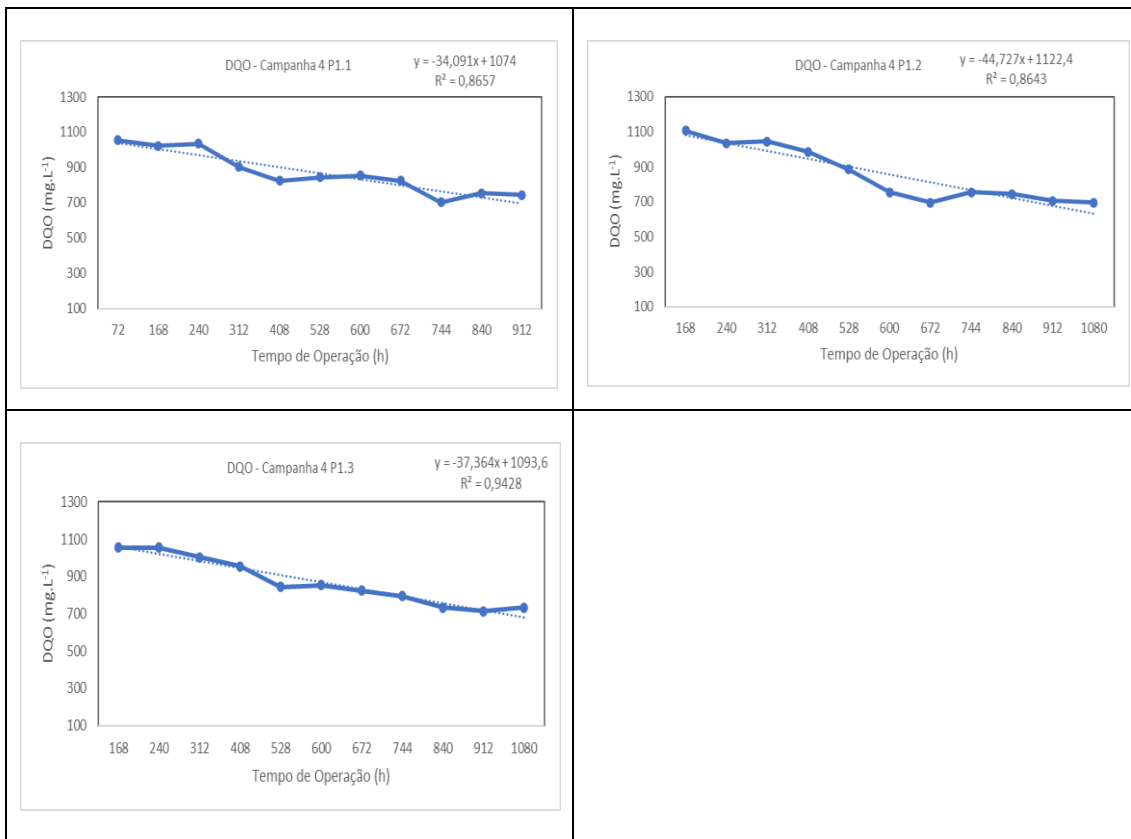
Fonte: Autor.

Figura A3- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 3



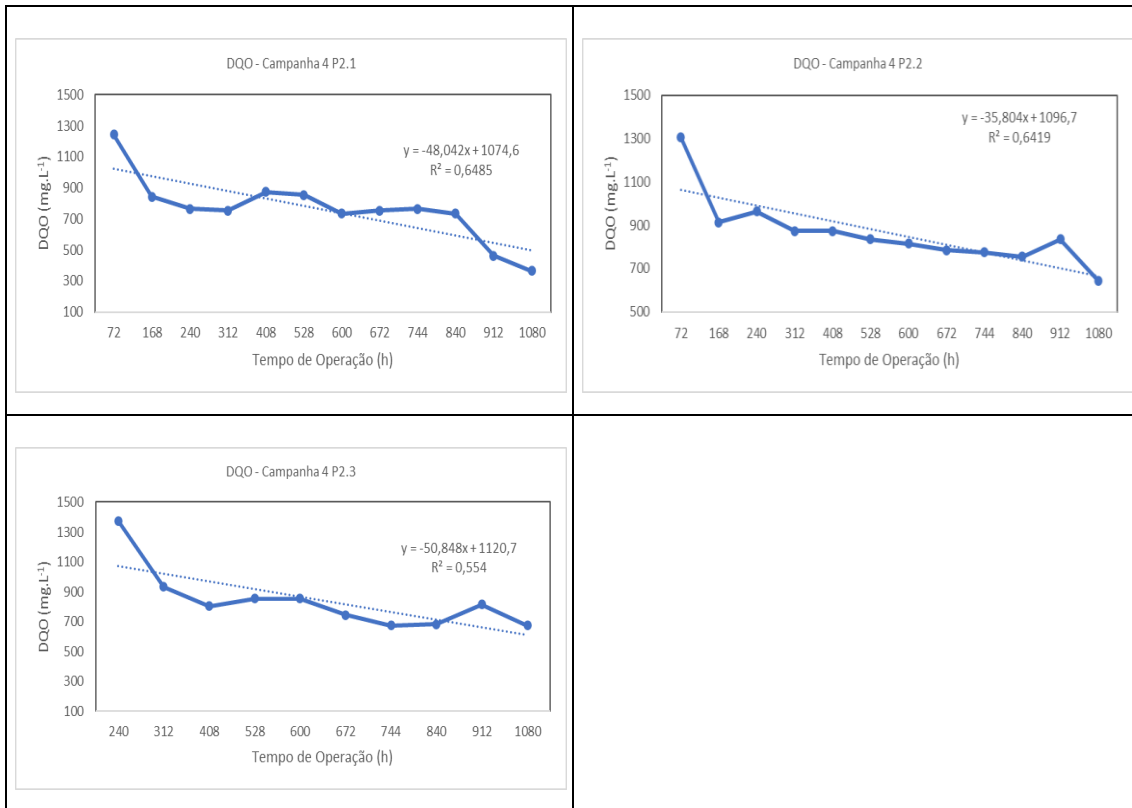
Fonte: Autor.

Figura A4- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 4 ponto 1



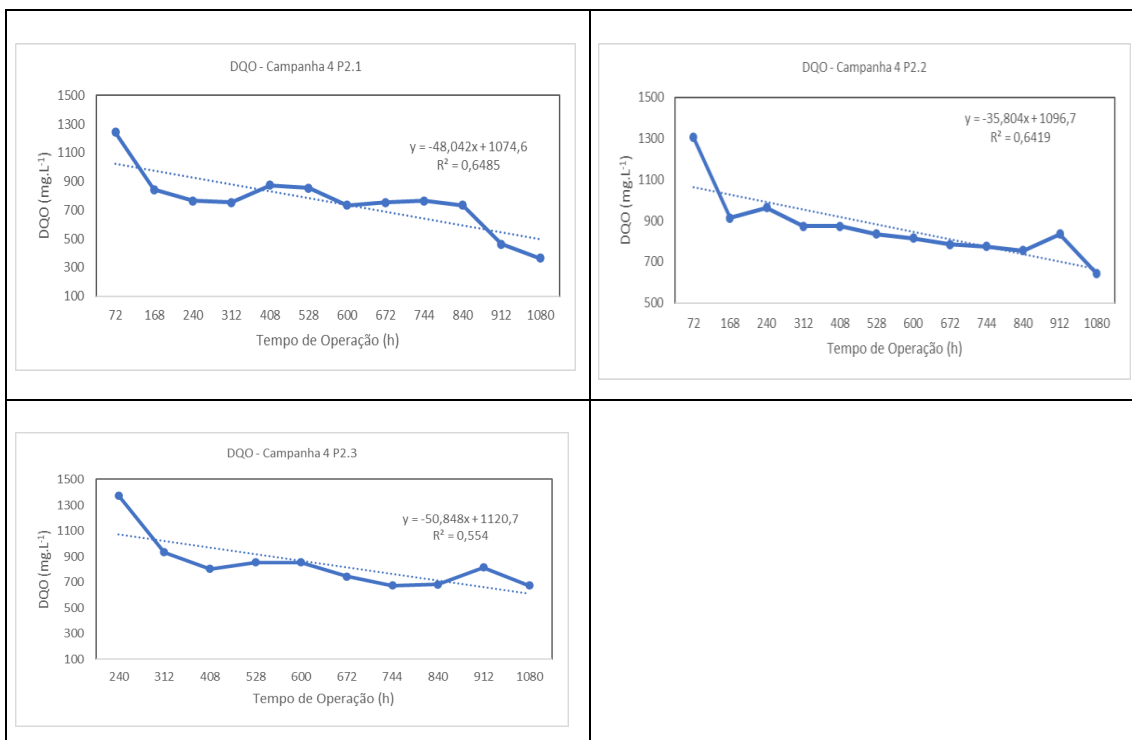
Fonte: Autor.

Figura A5- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 4 ponto 2



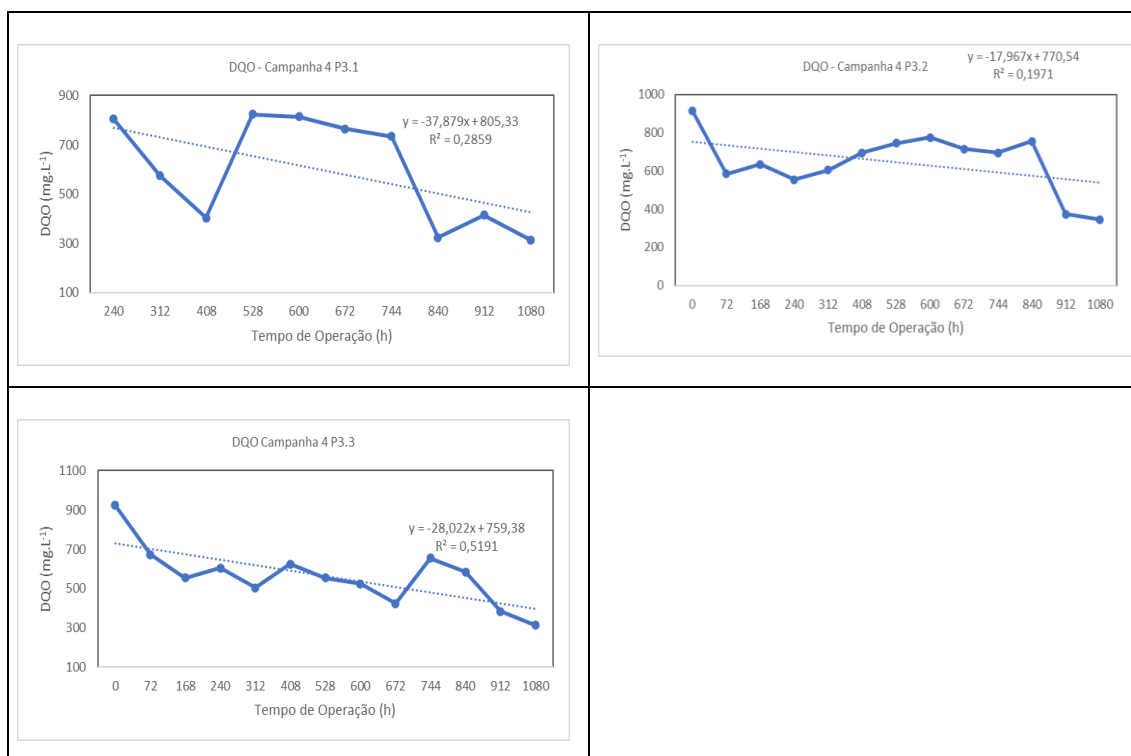
Fonte: Autor.

Figura A6- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 4 ponto 2



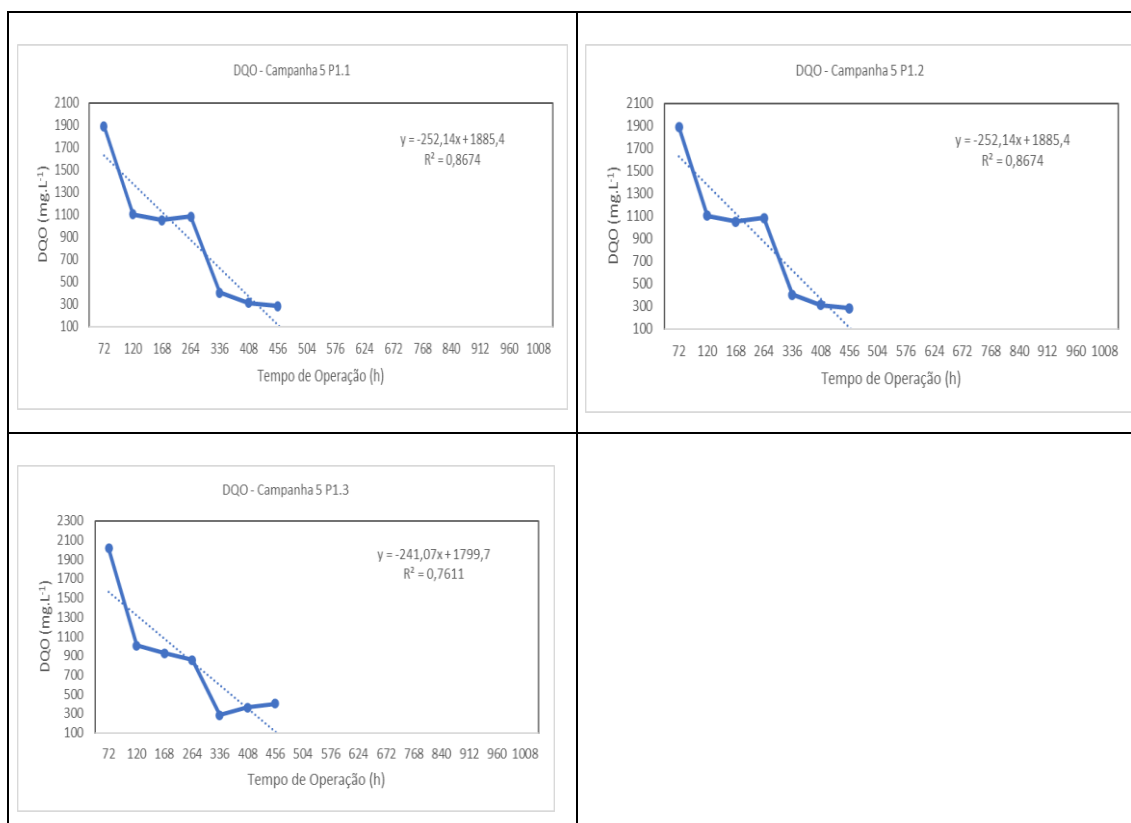
Fonte: Autor

Figura A7- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 4 ponto 3



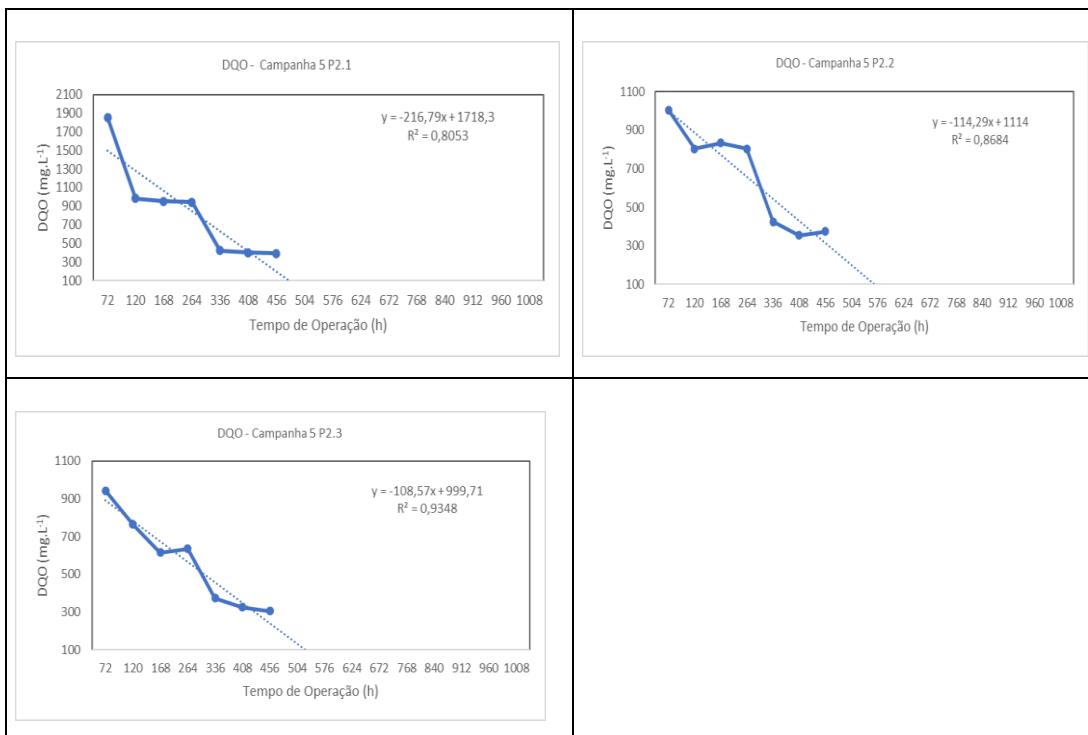
Fonte: Autor

Figura A8- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 5 ponto 1



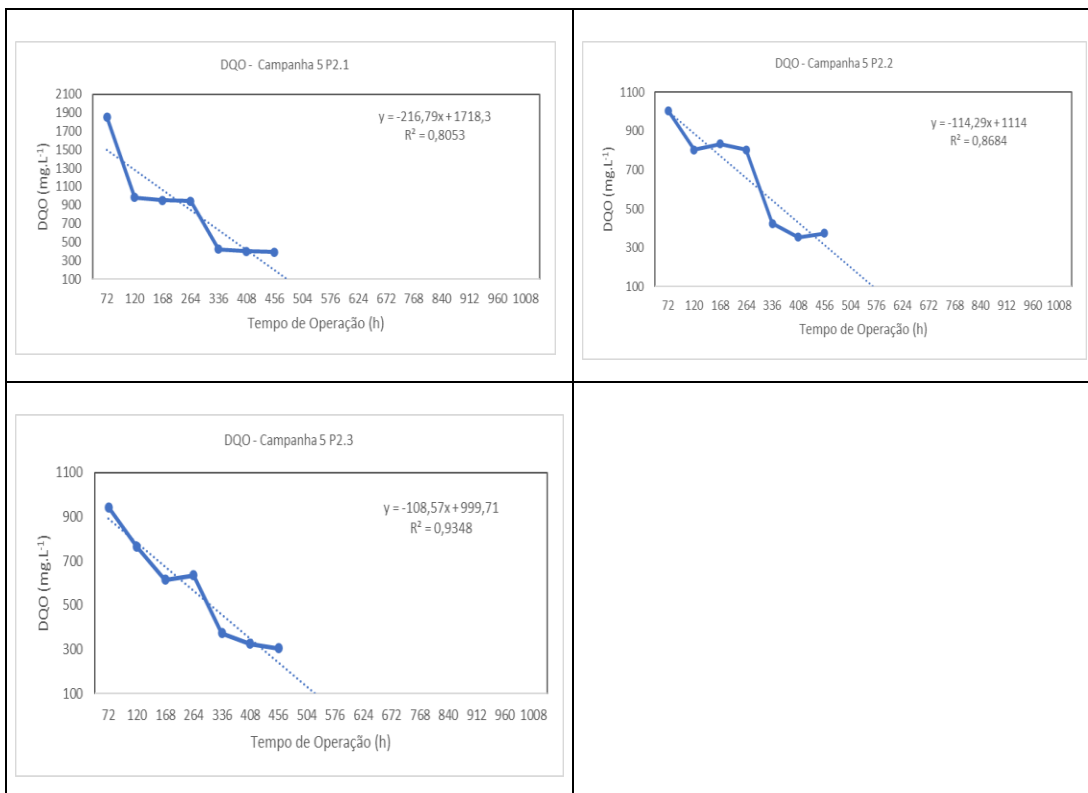
Fonte: Autor.

Figura A9- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 5 ponto 1



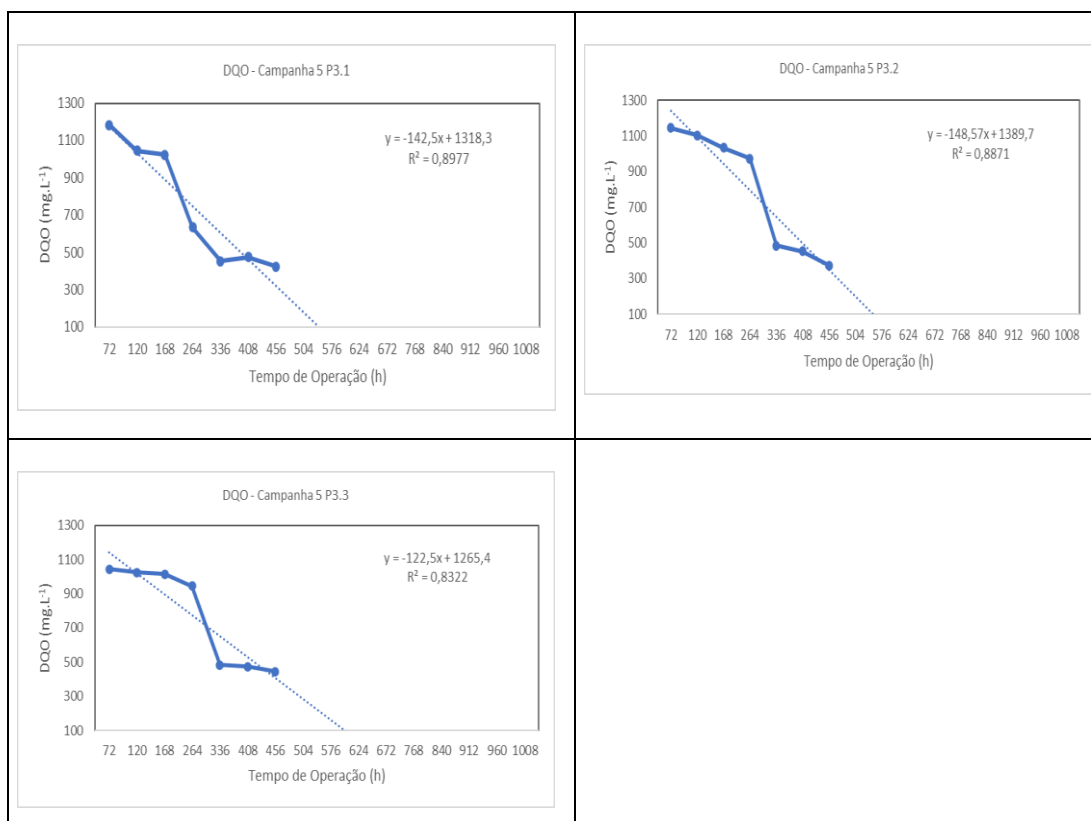
Fonte: Autor.

Figura A10- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 5 ponto 2



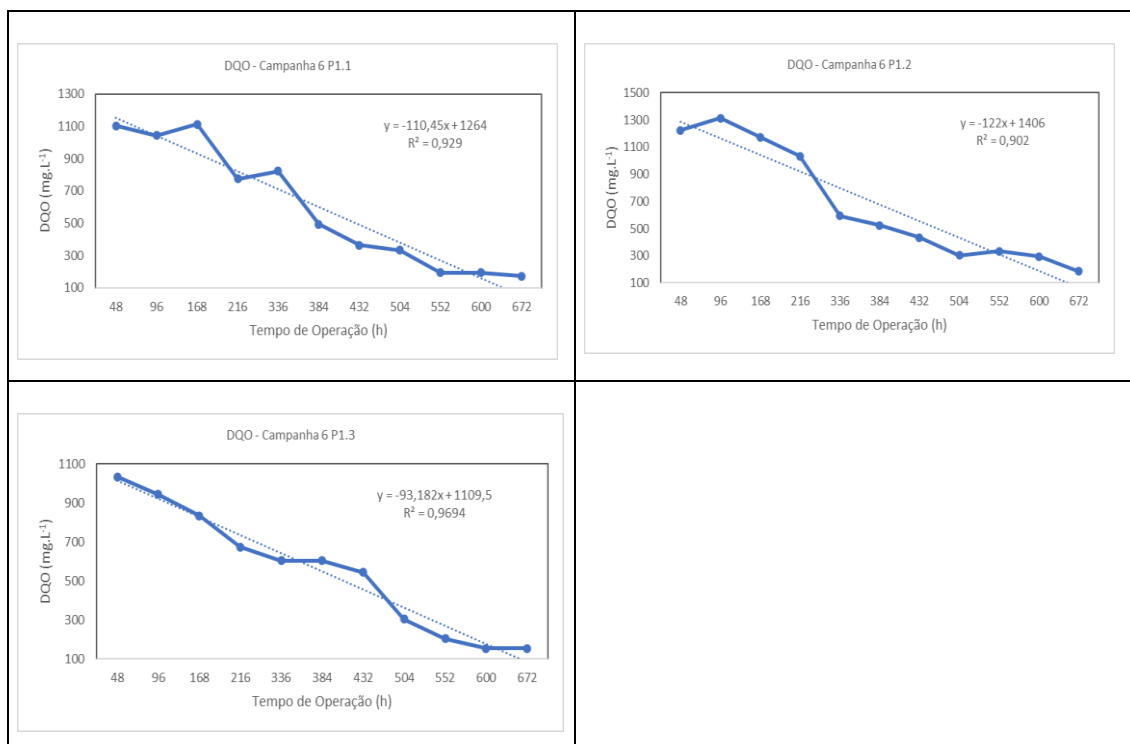
Fonte: Autor.

Figura A11- Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 5 ponto 3



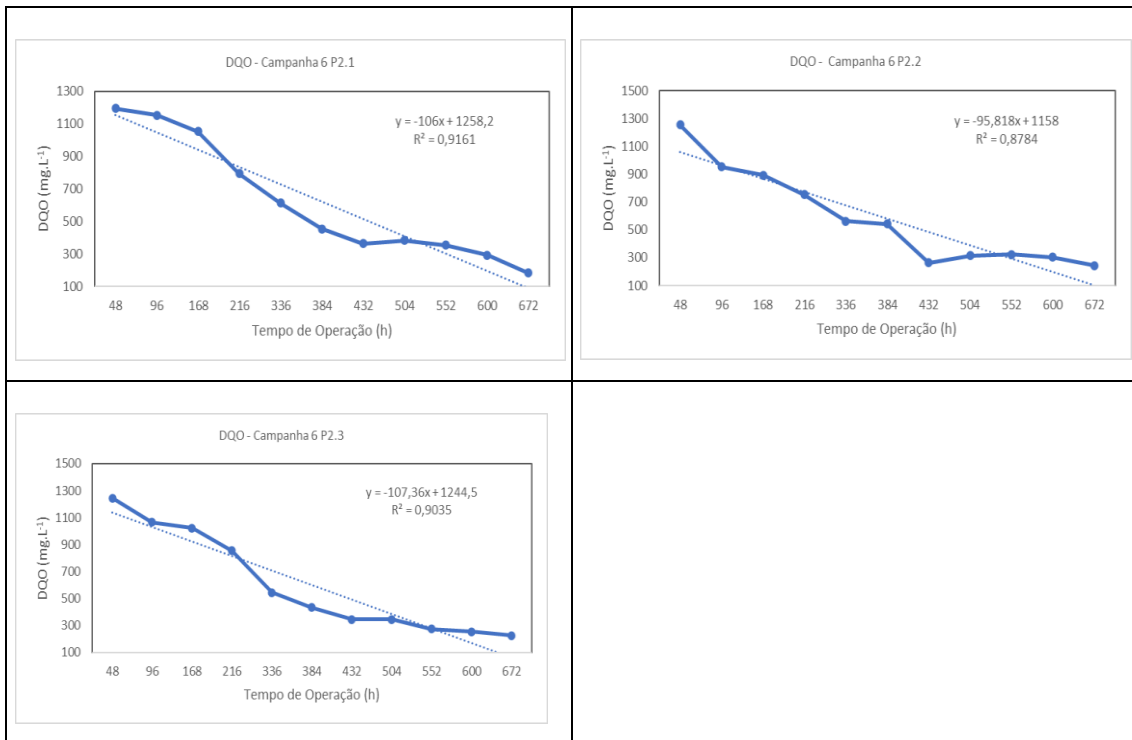
Fonte: Autor.

Figura A12 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 6 ponto 1



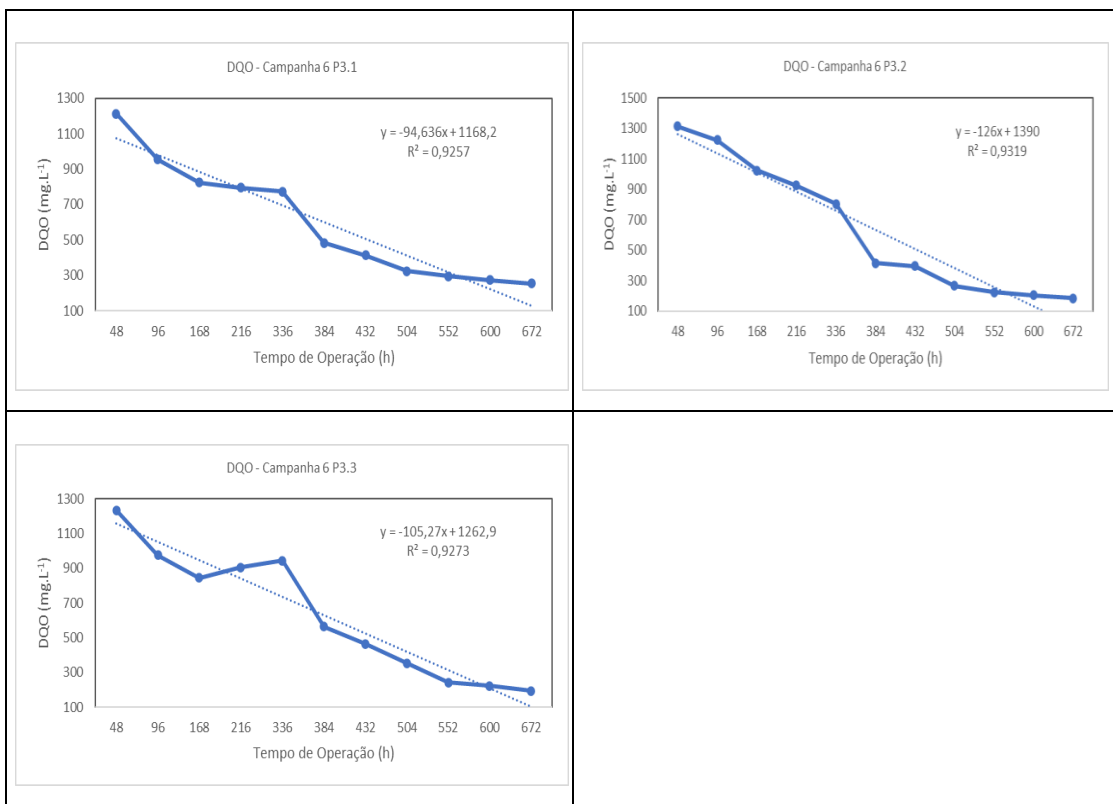
Fonte: Autor.

Figura A13 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 6 ponto



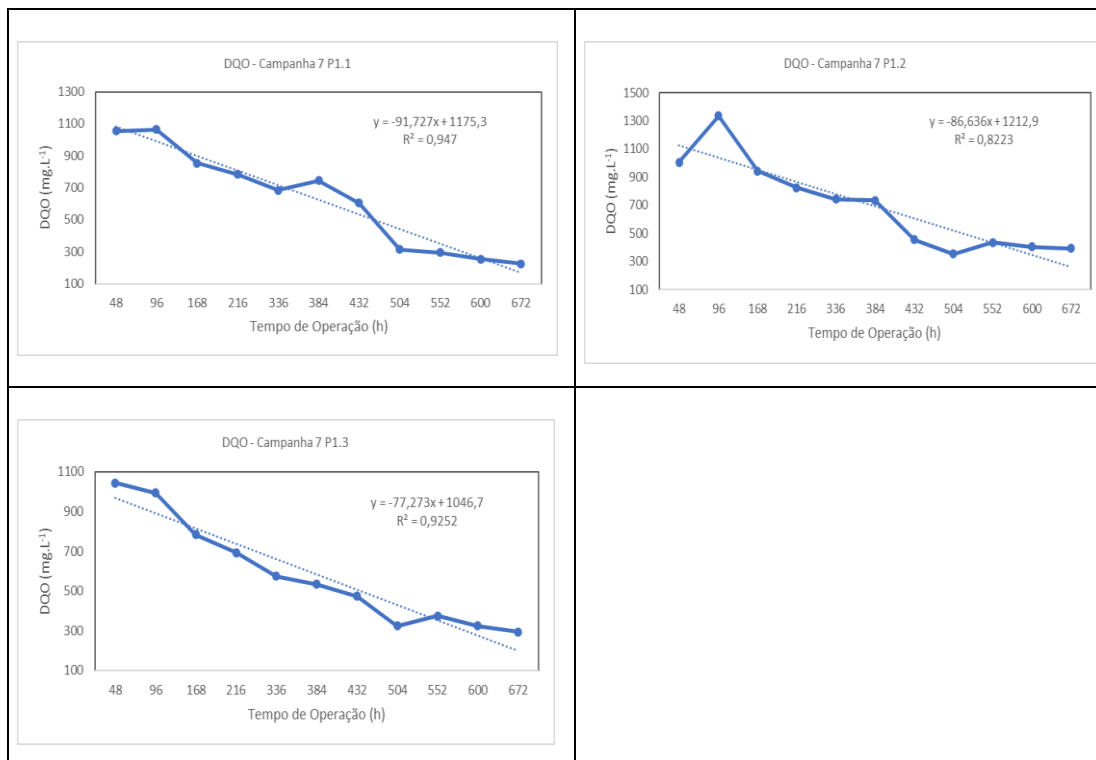
Fonte: Autor.

Figura A14 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 6 ponto 3



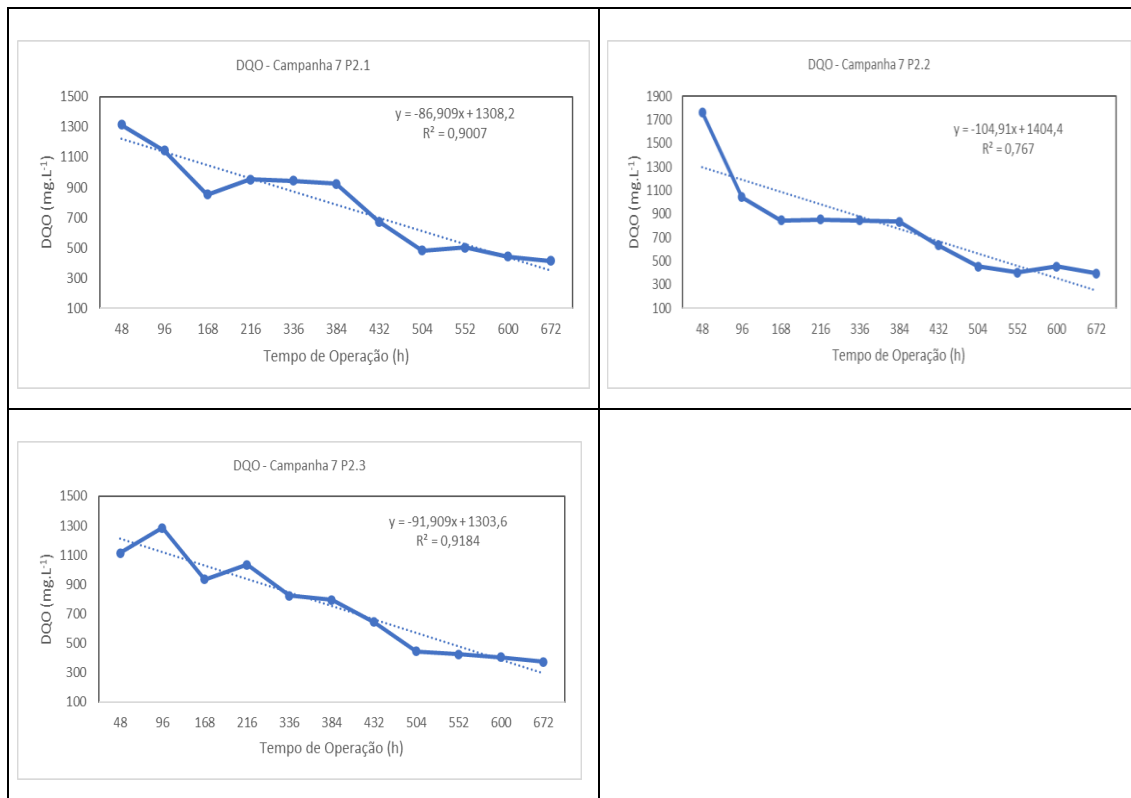
Fonte: Autor.

Figura A15 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 7 ponto 1



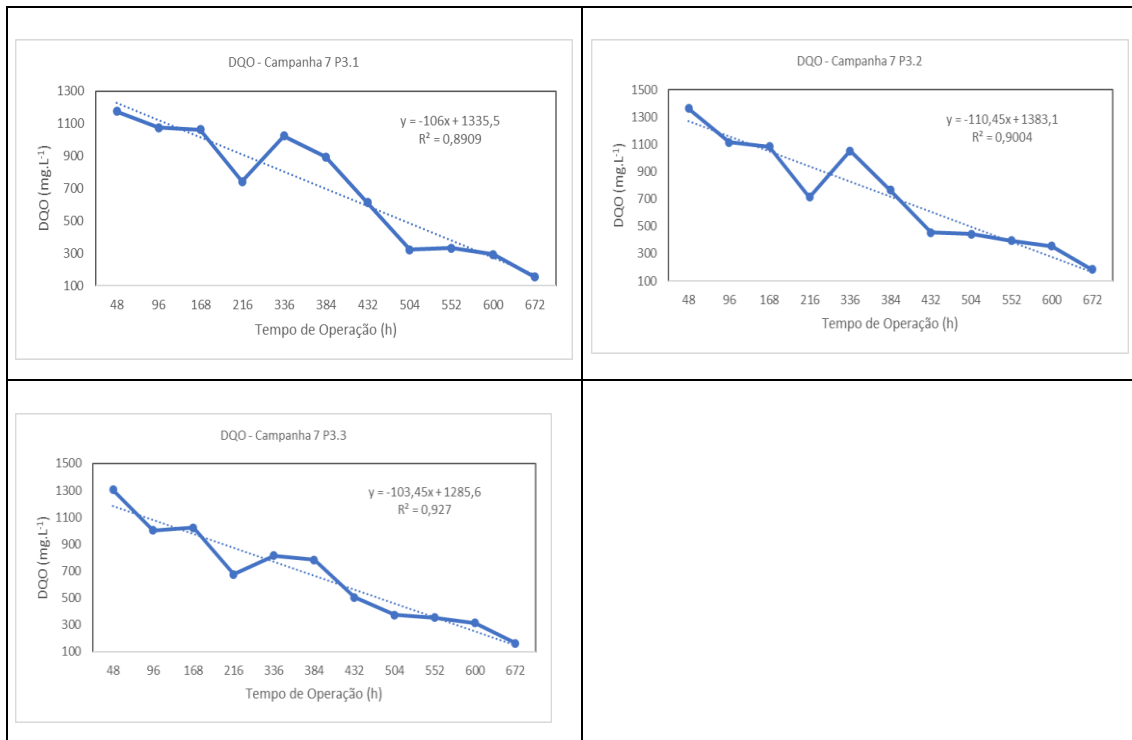
Fonte: Autor.

Figura A16 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 7 ponto 2



Fonte: Autor.

Figura A17 - Taxa de Decaimento da concentração das triplicatas de DQO Campanha 7 ponto 3



Fonte: Autor.