

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JOSIEL MARTINS COSTA

**REMOÇÃO DE SULFATO E METAIS PRESENTES NA DRENAGEM ÁCIDA
DE MINA UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS
SEQUENCIAIS**

Poços de Caldas/MG
2017

JOSIEL MARTINS COSTA

**REMOÇÃO DE SULFATO E METAIS PRESENTES NA DRENAGEM ÁCIDA
DE MINA UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS
SEQUENCIAIS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas - *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Tratamento de águas residuárias.

Orientadora: Prof^a Dr^a Giselle Patrícia Sancinetti

Poços de Caldas/MG
2017

C837r Costa, Josiel Martins.

Remoção de sulfato e metais presentes na drenagem ácida de mina utilizando reator anaeróbico operado em bateladas sequenciais / Josiel Martins Costa. – Poços de Caldas, 2017.
58 f. –

Orientadora: Giselle Patrícia Sancinetti.

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

1. Tratamento de Águas Residuárias. 2. Tratamento Biológico. 3. Minas - Drenagem. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

CDD: 628.1

JOSIEL MARTINS COSTA

**REMOÇÃO DE SULFATO E METAIS PRESENTES NA DRENAGEM
ÁCIDA DE MINA UTILIZANDO REATOR ANAERÓBIO OPERADO
EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

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

Aprovada em: 10 de fevereiro de 2017.


Profa. Dra. Giselle Patricia Sancinetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof. Dr. Rafael Brito de Moura

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Instituição: Universidade de São Paulo - USP/São Carlos

*A quem sempre me ajudou, o qual serei eternamente grato, e está sendo
um exemplo de força:
Minha irmã*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que nos deu o dom da sabedoria, para que pudesse realizar com êxito a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, João e Dora, responsáveis pela minha existência, os quais me apoiaram em toda esta caminhada.

À orientadora, professora Giselle, por todo apoio, pelos conselhos, sugestões e correções. Enfim, obrigado pela presença constante durante todo esse tempo.

À professora Renata, pela disponibilidade e conselhos.

Aos meus amigos presentes, agradeço pelo apoio de todos os dias, sem vocês não teria conseguido chegar a lugar algum.

Ao técnico em eletricidade Daniel, pela montagem do sistema automático no reator.

Ao professor Leonardo, por ter cedido o uso de um equipamento para a realização do projeto.

Ao professor Gian e ao químico Adriano, por terem me auxiliado na análise de metais.

À secretária do curso de pós-graduação em Ciência e Engenharia Ambiental, Kênia, pela disposição e por todo auxílio.

Aos colegas do Biotech: Marina, Alessandra, Angélica, Rafael, Cláudio Júnior e Luiz Francisco, obrigado por sempre terem me ajudado quando algo de estranho acontecia e eu não estava presente no laboratório. Certamente, um trabalho em laboratório deve apresentar um espírito de equipe e vocês demonstraram isso a todo instante.

Aos técnicos de laboratório, que me ajudaram quando precisava de algo para o projeto.

À FAPEMIG pela bolsa e auxílios concedidos.

Enfim, a todos que de uma maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A mineração apresenta como um dos problemas ambientais a geração de solução ácida contendo metais e sulfato dissolvidos, denominada drenagem ácida de mina. Esta água residuária causa danos aos organismos aquáticos, a flora e aos seres humanos uma vez presente na cadeia alimentar. A partir disso, há uma necessidade constante de tecnologias e processos de tratamento de modo a tornar o resíduo passível de ser lançado nos corpos hídricos sem alterar a qualidade das águas. Neste trabalho foi utilizado o tratamento biológico por meio de um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR) com volume de 7 litros, mantido a 30 °C, contendo biomassa granular, para tempo de ciclo de 48 horas com o objetivo de avaliar o impacto do aumento da concentração dos metais (Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) no desempenho do reator. O experimento foi dividido em seis fases, aumentando a concentração de metais gradativamente. As amostras foram coletadas para análises de pH, DQO, SO_4^{2-} , sulfeto e metais após o tempo total de enchimento (14 minutos) e no final do ciclo (48 horas). No tratamento, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) por meio do metabolismo dissimilatório, reduziram sulfato a sulfeto, o qual foi precipitado na forma de sulfeto metálico e geraram alcalinidade, demonstrado pelos valores do pH efluente acima de 6,5. Foi utilizada relação DQO/ SO_4^{2-} igual a 1 em todas as fases e etanol como doador de elétrons. O reator foi operado por 392 dias e, durante as seis fases de operação, o aumento da concentração de metais gerou um aumento da remoção de SO_4^{2-} e não foi prejudicial para o consórcio microbiano, verificado pelos resultados obtidos. As remoções de DQO variaram de 68,4 a 94,4% e de SO_4^{2-} de 39,1 a 72,8%, sendo a fase IV com maior remoção de SO_4^{2-} . As remoções de Fe^{2+} foram acima de 99,2%, de Zn^{2+} - 100% e de Cu^{2+} acima de 93,3%. Ao final de cada fase de operação foram realizados perfis temporais para quantificar o comportamento cinético da remoção de sulfato. Os valores da constante cinética aparente (K^{ap}) obtidos demonstraram que houve diminuição da velocidade da reação ao mesmo tempo em que a remoção de sulfato aumentou. Isto pode ter sido decorrente da elevada concentração de metais ao longo das fases, ocasionando maior tempo necessário para remoção de SO_4^{2-} , contudo a cinética não foi prejudicada uma vez que se observou a estabilização da remoção dentro do ciclo previsto de 48 horas. No decorrer da operação pode-se inferir que a população bacteriana se mostrou bem adaptada ao meio predominante no reator, indicado pelo aumento do pH efluente e remoções de DQO e SO_4^{2-} observado em todas as fases.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. Precipitação de metais. ASBR. Remoção de sulfato.

ABSTRACT

Mining presents as one of the environmental problem a generation of acid solution containing metals and dissolved sulfate, denominated acid mine drainage. This wastewater causes damage to aquatic organisms, flora and humans once present in the food chain. From this, there is a constant need for technologies and treatment processes in order to make the waste able to be released into the water bodies without changing the quality of the water. In this work, the biological treatment was carried out using an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) with a volume of 7 liters, maintained at 30 °C, containing granular biomass, for a 48 hour cycle time with the objective of evaluating the impact of increased concentration of metals (Fe^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+}) on reactor performance. The experiment was divided into six phases, gradually increasing the concentration of metals. Samples were collected for analysis of pH, COD, SO_4^{2-} , sulfide and metals after the total filling time (14 minutes) and at the end of the cycle (48 hours). In treatment, sulfate reducing bacteria (SRB) through dissimilatory metabolism reduced sulfate to sulfide, being precipitated in the form of metallic sulfide and generated alkalinity, which was demonstrated by effluent pH values above 6.5. It was used COD/ SO_4^{2-} ratio equal to 1 in all phases and ethanol as electron donor. The reactor was operated for 392 days and during the six phases of operation the increased concentration of metals generated an increase in SO_4^{2-} removal and was not harmful to the microbial consortium, verified by the results obtained. COD removals ranged from 68.4 to 94.4% and SO_4^{2-} from 39.1 to 72.8%, being phase IV with greater removal of SO_4^{2-} . Fe^{2+} removals were above 99.2%, Zn^{2+} - 100% and Cu^{2+} above 93.3%. At the end of each operation phase, time profiles were performed to quantify the kinetic behavior of sulfate removal. Values of apparent kinetic constant (K^{ap}) obtained showed that there was a decrease in the reaction speed at the same time that the sulfate removal increased. This may have been due to the high concentration of metals throughout the phases, resulting by a longer time required for SO_4^{2-} removal. However the kinetics were not impaired once the stabilization of the removal within the expected cycle of 48 hours. During operation it can be inferred that the bacterial population showed to be well adapted to the predominant medium in the reactor, indicated by the increase of the effluent pH and removals of COD and SO_4^{2-} observed in all phases.

Keywords: Acid mine drainage. Metal precipitation. ASBR. Sulfate removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de sulfeto em meio aquoso em diferentes valores de pH.	18
Figura 2 - Esquema do ASBR com as principais dimensões.....	23
Figura 3 - Esquema de aparato experimental utilizado.....	24
Figura 4 - Estruturas do reator: A) Tampa e corpo do reator, B) Vista interna do corpo do reator, C) Cesto metálico e D) Montagem do “draft tube” do agitador	25
Figura 5 - Comportamento do pH ao longo do tempo de ciclo nos perfis temporais realizados no final de cada fase.....	32
Figura 6 - Gráfico do pH afluente e efluente durante as fases de operação do ASBR.....	36
Figura 7 - Gráfico da remoção de sulfato durante as fases de operação do ASBR.....	37
Figura 8 - Gráfico da remoção de DQO durante as fases de operação do ASBR.....	39
Figura 9 - Gráfico da contribuição da sulfetogênese na remoção de DQO em todas as fases de operação	40
Figura 10 - Gráfico da produção de sulfeto durante as fases de operação do ASBR.....	43
Figura 11 - Gráficos dos perfis temporais de SO_4^{2-} ao final das fases de a) adaptação, b) I, c) II, d) III e e) IV.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da DAM sintética em cada fase de operação	26
Tabela 2 - Fases do projeto com adição dos metais (mg/L).....	26
Tabela 3 - Resultados médios da operação do ASBR nas fases de adaptação, I, II, III, IV e V.....	31
Tabela 4 - Variáveis que interferiram no pH afluente no intervalo de 0 a 14 minutos	34
Tabela 5 - Variáveis que interferiram no pH afluente no intervalo de 14 minutos a 4 horas.....	35
Tabela 6 - Valores de DQO médios e teóricos para cada fase de operação.....	40
Tabela 7 - Comparação de trabalhos por meio da taxa de remoção orgânica para tempo de ciclo de 48 horas.....	42
Tabela 8 - Avaliação estequiométrica: Redução SO_4^{2-} x Geração H_2S x Remoção metais.....	44
Tabela 9 - Comparação dos resultados com relação da remoção de SO_4^{2-} , DQO e metais.....	47
Tabela 10 - Cinética da remoção de sulfato - Parâmetros obtidos nos perfis temporais	49
Tabela 11 - Cinética de redução do sulfato em comparação com a literatura	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM).....	14
3.2	BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS).....	17
3.3	TRATAMENTO BIOLÓGICO DA DAM.....	18
3.4	REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS (ASBR).....	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS (ASBR).....	23
4.2	ÁGUA RESIDUÁRIA E INÓCULO.....	25
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	27
4.5	AJUSTE CINÉTICO.....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	RESULTADOS DA OPERAÇÃO DO ASBR.....	30
5.1.1	Avaliação do pH.....	32
5.1.2	Avaliação da remoção de SO_4^{2-} e DQO.....	37
5.1.3	Avaliação da produção de sulfeto e remoção de metais.....	42
5.2	ANÁLISE CINÉTICA.....	48
6	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de água é denominada drenagem ácida de mina (DAM). Considerada um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração, a DAM foi relatada na extração de ouro, carvão, cobre, urânio, entre outros, bem como na disposição inadequada dos resíduos destas operações. Caracterizada pelo baixo pH e elevadas concentrações de metais pesados e outros elementos tóxicos, a DAM pode contaminar severamente águas superficiais e subterrâneas, bem como solos. O ácido produzido durante a oxidação dos sulfetos pode ser consumido em reações com outros componentes naturais presentes nos resíduos tais como os carbonatos e aluminossilicatos (BORMA; SOARES, 2002; PEPPAS et al., 2000).

No Brasil, esta problemática tem sido destacada na região carbonífera ao sul do país e na Unidade de Tratamento de Minérios – Indústrias Nucleares do Brasil UTM/INB em Poços de Caldas (VIEIRA, 2014).

Uma possibilidade relacionada ao tratamento da DAM foi citada por Stams et al. (1998) que consiste no uso de bactérias redutoras de sulfato (BRS) que reduzem sulfato a sulfeto por meio do metabolismo dissimilatório. Os íons sulfeto produzidos podem reagir com os metais presentes na DAM formando sulfetos metálicos que precipitam como fase sólida. Desta forma, possibilita-se a remoção de sulfato, a elevação do pH, além da recuperação dos metais por precipitação. Outra etapa presente nesse metabolismo é a oxidação do sulfeto a enxofre elementar, que pode ser utilizado posteriormente como fertilizante ou como substrato em processos de biolixiviação (JANSSEN et al., 1999; VIEIRA, 2014). Para a utilização do tratamento biológico, sendo a DAM uma água residuária com ausência de fonte de carbono e doador de elétrons, é necessária a introdução deste, para que ocorra corretamente a rota metabólica por meio das BRS (BUSSIERE et al., 2007).

Os estudos de remoção de DQO e SO_4^{2-} utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais ou *anaerobic sequencing batch reactor*

(ASBR) têm sido realizados por apresentarem algumas vantagens, como: alta flexibilidade de operação com relação ao controle do tempo de ciclo, operação simples com custos reduzidos, possibilidade do tratamento de águas residuárias de maneira intermitente (CAMPOS, 1999; CASTRO NETO, 2015; MOCKAITIS, 2008; VIEIRA et al., 2016). Dentre os fatores que afetam o desempenho de um ASBR pode-se destacar: a agitação, a configuração geométrica do reator e a estratégia de alimentação (ZAIAT et al., 2001).

Diante do problema ambiental apresentado, o tratamento anaeróbio da DAM, utilizando reator operado em batelada sequencial é uma alternativa relevante devido à possibilidade de precipitação do sulfeto em presença de metais, além do efluente gerado poder ser descartado nos rios sem prejudicar a biota local.

A realização deste projeto foi decorrente dos trabalhos desenvolvidos por Vieira et al. (2016) e Castro Neto (2015), em que o reator anaeróbio em bateladas sequenciais foi utilizado para tratamento da drenagem ácida de mina sintética e, além da utilização do equipamento existente foram realizadas modificações no ciclo de operação, na forma de alimentação e descarte do efluente, e revisão da composição da DAM decorrentes das observações e sugestões feitas nos trabalhos anteriores, com o objetivo de quantificar a remoção de SO_4^{2-} , DQO e metais presentes na composição.

2 OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em geral e específicos visando pontos específicos de análises durante a realização do projeto.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi avaliar a remoção de sulfato e matéria orgânica em águas de drenagem ácida de mina sintética em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR), utilizando relação DQO/SO₄²⁻ e tempo de ciclo pré-determinados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o efeito do aumento da concentração do metal Fe²⁺ na eficiência de remoção no sistema.
- b) Avaliar o efeito do aumento da concentração do metal Zn²⁺ na eficiência de remoção no sistema.
- c) Avaliar o efeito do aumento da concentração do metal Cu²⁺ na eficiência de remoção no sistema.
- d) Avaliar o comportamento da cinética de remoção de SO₄²⁻.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são descritos informações relevantes descritas na literatura sobre drenagem ácida de mina (DAM), bactérias redutoras de sulfato (BRS), tratamento biológico da DAM e reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR).

3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

A DAM (drenagem ácida de mina) pode ser definida como a solução ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de água. A taxa de geração de ácido depende de vários fatores, como: pH, temperatura, teor de oxigênio da fase gasosa, atividade química de Fe^{3+} , área de superfície exposta do metal sulfatado, energia de ativação química necessária para iniciar a geração do ácido e atividade bacteriana. A solução ácida resultante atua como agente lixiviante que contém metais dissolvidos e ácido sulfúrico que em contato com corpos hídricos pode contaminá-los, tornando-os impróprios para o uso. Alguns exemplos de metais encontrados são Mn, Cr, Cd, Zn, Pb, As, dentre outros (AKCIL; KOLDAS, 2006; BORMA; SOARES, 2002).

Nos seres humanos e animais, o perigo associado ao metal pesado presente na água apresenta dois aspectos: (1) têm a capacidade de persistir em ecossistemas naturais por período prolongado; (2) têm a capacidade de acumular em níveis sucessivos da cadeia biológica, causando assim doenças agudas e crônicas. Em geral, a toxicidade ou o envenenamento por metais pesados resulta da perturbação das funções metabólicas, atuando de dois modos: (1) se acumulam nos órgãos vitais e glândulas, tais como o coração, cérebro, rins, ossos e fígado, em que prejudicam as funções, e (2) inibem a absorção, ou interferem em deslocar os minerais nutricionais vitais do seu local original, deste modo, dificultando as funções biológicas (MISHRA et al., 2011; MUCHIE; AKPOR, 2010).

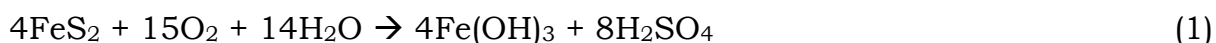
A contaminação do solo por metais pesados é uma das preocupações ambientais quanto aos efeitos ecológicos adversos causados. Concentrações

elevadas de metais pesados nos tecidos vegetais podem afetar o crescimento de plantas de maneiras diferentes. Em geral, ocorre estresse oxidativo nas plantas após a exposição a metais pesados, ocasionando dano celular e perturbação da homeostase iônica celular, com alteração da fisiologia e morfologia das plantas (DELAROSA et al., 2005; MISHRA et al., 2011; YADAV, 2010).

Os organismos aquáticos, como peixes, acumulam metais diretamente da água contaminada e indiretamente através da cadeia alimentar. Alguns desses metais podem ser tóxicos e mesmo em pequenas quantidades, têm potencial de induzir ao estresse oxidativo nos organismos aquáticos. Cádmio, cobre, chumbo e zinco são metais de interesse particular devido à sua elevada toxicidade na vida aquática. A exposição aguda (curto prazo, em alta concentração) destes metais pode levar diretamente a morte dos organismos, enquanto que a exposição crônica (a longo prazo, em baixa concentração) pode resultar em efeitos não letais, tais como a atrofia do crescimento, reprodução reduzida, deformidades ou lesões (GOVIND; MADHURI, 2014; KALAMDHAD; JIWAN, 2011).

Considerada um dos problemas ambientais mais graves associados à extração mineral, a DAM está geralmente relacionada com as atividades de mineração de carvão, lignita, sulfetos polimetálicos ou de metais e minerais radioativos que tenham sulfetos associados. Deste modo, a DAM tornou-se o foco de pesquisa comissionada por governos, indústria de mineração, universidades e setores de pesquisa (ALMEIDA, 2005).

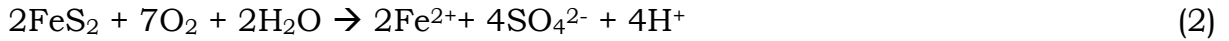
A oxidação da pirita é um exemplo do processo de geração da DAM, conforme a reação 1:



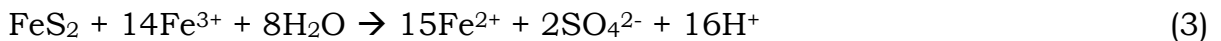
A reação 1 descreve uma simplificação das reações, uma vez que é um processo que ocorre em vários estágios, em função de variáveis como tempo de exposição, processos microbiológicos e exposição ao oxigênio atmosférico (BORMA; SOARES, 2002).

As reações químicas associadas a estes estágios geralmente são descritas pelas seguintes equações:

Oxidação da pirita pelo O₂ atmosférico (oxidação direta):



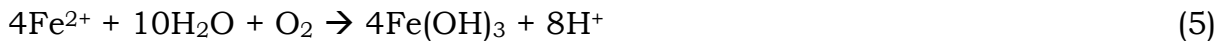
Oxidação da pirita pelo Fe³⁺ (oxidação indireta):



Oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺:



Precipitação do Fe(OH)₃:



Na equação 2 a velocidade da reação é dependente da superfície de pirita exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura.

A etapa limitante do processo é a oxidação do ferro (equação 4), pois ocorre lentamente em meio abiótico. No entanto, esta etapa pode ser acelerada utilizando microrganismos presentes em ambientes aquáticos que se desenvolvem em pH entre 2,8 e 3,2. Pode-se citar duas espécies de bactérias envolvidas nesse processo, sendo a *Acidithiobacillus thiooxidans*, que oxida enxofre, e a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, capaz de oxidar ferro (LADEIRA et al., 2014).

Tem-se claro que a ameaça da DAM para o meio ambiente não será resolvida a curto e médio prazo, e é provável que persista por alguns séculos. Ela também não será resolvida por meio de uma única intervenção, mas requer a execução integrada de uma variedade de medidas e processos,

portanto, uma combinação de diferentes tecnologias (SIMATE; NDLOVU, 2014).

3.2 BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS)

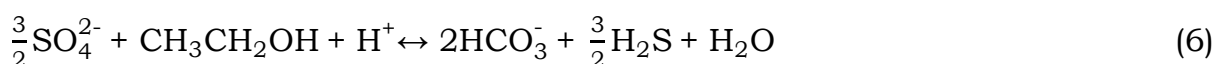
A redução biológica do enxofre pode ocorrer de duas formas: assimilatória e dissimilatória. Postgate (1979) explica que, na redução assimilatória, o íon SO_4^{2-} é assimilado por plantas, bactérias, algas e fungos, sendo reduzido no interior das células e fixado em aminoácidos que possuem o enxofre na sua estrutura molecular, como por exemplo, a cisteína e a metionina.

A redução dissimilatória ocorre em duas etapas, a primeira consiste no uso do sulfato em condições anaeróbias como aceptor final no sistema de transporte de elétrons, reduzindo sulfato a sulfeto (STAMS et al., 1998). Já a segunda etapa compreende a oxidação do sulfeto a enxofre elementar, que tem aplicações, por exemplo, como fertilizante ou como substrato em processos de biolixiviação (JANSSEN et al., 1999).

O tratamento da DAM utilizando bactérias redutoras de sulfato (BRS) apresenta baixo custo operacional. Este método consiste no fato de que em condições anaeróbias os íons sulfato são reduzidos a sulfeto pelas BRS (MORFER; FURST, 1991).

Em geral os compostos orgânicos agem como doadores de elétrons, embora algumas espécies também sejam capazes de utilizar H_2 (ANNACHHATRE; LIAMLEAM, 2007).

Durante a respiração anaeróbia das BRS, os íons sulfato são usados como aceptores finais de elétrons com a produção de ácido sulfídrico (H_2S), conforme as equações 6 e 7, que exemplificam respectivamente o etanol e o H_2 sendo utilizados como doadores de elétrons (ODOM et al., 1993).



3.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO DA DAM

Dentre inúmeras possibilidades do tratamento da DAM, o biológico associado às BRS é uma opção atrativa devido a recuperação dos metais. O processo produz alcalinidade que pode ser verificado pela equação 6, devido a produção de HCO_3^- e conseqüentemente ocorre a neutralização da DAM. O sulfeto que é produzido reage com os metais em solução, precipitando na forma de sulfeto metálico (STAMS et al., 2014). A produção de H_2S gerado pelas BRS ocasiona a corrosão, geração de odor e aumento da DQO efluente além de ser tóxico (VISSER et al., 1998). A volatilidade e forma do sulfeto é dependente do pH, sendo as formas HS^- e S^{2-} as mais solúveis, presentes em pH elevados, enquanto que H_2S predomina em baixos valores de pH (MADIGAN et al., 2002). A Figura 1 demonstra as formas de sulfeto em meio aquoso para diferentes valores de pH.

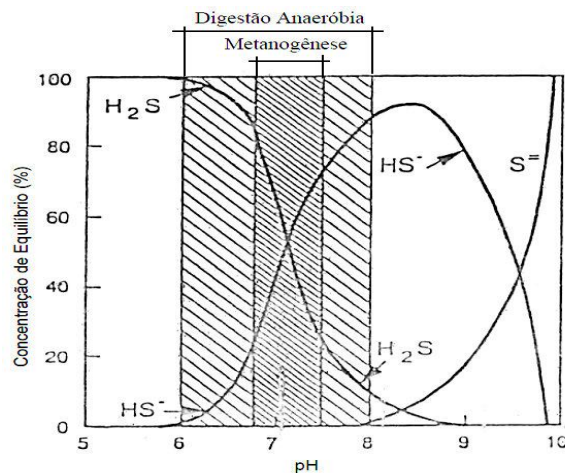


Figura 1 - Formas de sulfeto em meio aquoso em diferentes valores de pH. Fonte: VISSER et al. (1998).

Como a DAM geralmente apresenta uma baixa concentração de carbono, a adição de doador de elétrons para que ocorra a rota metabólica pelas BRS se faz necessária e impacta diretamente o desempenho do reator. As fontes orgânicas complexas são adicionadas para promover uma atividade de longo prazo. A prioridade nesse caso é a disponibilidade e os baixos custos dos materiais orgânicos adicionados para tratar a DAM. Para

reatores sulfetogênicos que operam em baixo pH, o potencial de toxicidade do substrato deve ser considerado. Assim, são utilizados em baixo pH: hidrogênio, glicerol, açúcares ou álcoois (BUSSIERE et al., 2007; JOHNSON; NANCUCHEO, 2012; KOSCHORRECK, 2008; YANG et al., 2010).

O butanol como fonte carbono apresentou aplicabilidade para o tratamento de efluentes com elevadas concentrações de sulfato. As remoções obtidas se mantiveram na faixa de 71 a 95% utilizando um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (*anaerobic sequencing batch biofilm reactor* - ASBBR) contendo carvão mineral como material suporte. Foram realizados 65 ciclos (48 horas cada) e taxas de sulfato de 2,2 a 23,8 g SO₄²⁻/ciclo, o que correspondeu às concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g SO₄²⁻/L (SARTI; ZAIAT, 2011).

Biorreatores sulfetogênicos podem ser utilizados para o tratamento da DAM, por apresentarem as seguintes vantagens: (1) desempenho mais previsível e facilmente controlado; (2) permitem metais pesados na composição, tais como cobre e zinco, sendo recuperados e reutilizados; (3) as concentrações de sulfato em águas podem ser significativamente reduzidas (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Um biorreator sulfetogênico, mantido o pH entre 2,8 e 4,5, foi utilizado para remover sulfato de águas extremamente ácidas (pH 1,3 a 3,0) que continham baixas concentrações de ferro com glicerol como doador de elétrons. O ácido acético foi detectado em concentrações variáveis no biorreator, devido ao glicerol ser incompletamente oxidado. A redução do pH causou a diminuição da concentração de ácido acético e alterou a composição do consórcio microbiano (JOHNSON; NANCUCHEO, 2014).

3.4 REATOR ANAERÓBIO OPERADOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS (ASBR)

A característica básica de um ASBR é o preenchimento de água residuária no início e o esvaziamento no final do tratamento, repetindo-se a operação com nova batelada. O tratamento pode ser dividido em algumas etapas, sendo o enchimento com água residuária, o tratamento utilizando os

microrganismos, a sedimentação do lodo biológico e por fim o esvaziamento do reator com o líquido tratado e clarificado (HABBEN; DAGUE; PIDAPARTI, 1992).

Uma alternativa para o aprimoramento da configuração do ASBR consiste na utilização de biomassa imobilizada em meio suporte inerte, como por exemplo, espumas cerâmicas, no qual ocorre a formação de biofilme na superfície, predominando sobre as culturas dispersas em suspensão. Este meio suporte favorece a criação de microambientes de interação entre as espécies, garantindo a estabilidade dos microrganismos (ORTEGA et al., 2001).

A configuração do reator ASBR com biomassa imobilizada pode ser uma alternativa aos sistemas intermitentes, pois possui maior flexibilidade operacional. Também pode ser uma alternativa aos sistemas com microrganismos suspensos, uma vez que elimina as incertezas a respeito de granulação e o tempo necessário para a sedimentação da biomassa, e, por conseguinte, reduz o período de ciclo total (SIMAN et al., 2004).

Silva et al. (2009) operaram um reator ASBR com biomassa imobilizada em carvão mineral para o tratamento de efluentes industriais contendo elevada concentração de sulfato. Como doadores de elétrons para a redução de sulfato foram utilizados inicialmente esgoto doméstico e posteriormente etanol. A média de remoção de sulfato variou de 88 a 92% em variadas concentrações de sulfato. Os resultados demonstraram a aplicabilidade da configuração anaeróbia para o tratamento biológico de efluentes ricos em sulfato.

Estudos envolvendo o processo de redução de sulfato em água residuária foram quantificados em diferentes relações DQO/SO₄²⁻, sendo 3,2; 1,3; e 0,4 utilizando carvão vegetal e espuma de poliuretano como material suporte. A maior eficiência de remoção de sulfato obtida foi de 96% com relação DQO/SO₄²⁻ de 1,3 utilizando os dois materiais suporte. A adição de etanol melhorou o processo de remoção de sulfato (SILVA, 2005).

Ensaio em reator ASBR contendo etanol como doador de elétrons para a remoção de sulfato e metais provenientes de DAM demonstraram que a diminuição do pH gerou um aumento da taxa de remoção de sulfato após

período de adaptação do consórcio microbiano, aumentando de 38,5% para 52,2% quando pH diminuiu de 6 para 4. O aumento na concentração de metais também gerou aumento da taxa de remoção de sulfato, sendo observado para o ferro em pH 4,0 uma remoção de sulfato de 56,7%, bem como a adição de zinco e cobre que elevaram as remoções de sulfato para 61,2% e 82,2%, respectivamente. Observou-se com os perfis temporais de remoção de SO_4^{2-} que o sistema não melhorou em termos de velocidade de remoção, mas mostrou-se robusto e com capacidade de remover uma quantidade maior de sulfato quando as condições estiveram mais favoráveis. (VIEIRA et al., 2016).

Castro Neto (2015) também utilizou etanol como doador de elétrons em um ASBR para o tratamento da DAM, em que obteve pH efluente de 6,5 a 7,4; remoção de SO_4^{2-} de 43 a 65 %; remoção de DQO de 66 a 90 %; concentração sulfeto na faixa de 3,7 a 56,6 mg/L e remoções de Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} acima de 99 %. As elevadas remoções de metais sugerem que o ASBR utilizado teria capacidade de operar com maiores concentrações iniciais dos metais e assim, obter bons resultados de remoção, reforçando o seu potencial para tratamento de DAM. Na análise dos perfis temporais de remoção de SO_4^{2-} , foi verificado um pequeno decaimento na velocidade de remoção, que pode estar atribuída a maior concentração de metais presentes na fase analisada. Contudo, a cinética não se mostrou comprometida em nenhuma das fases, devido a estabilização da remoção de SO_4^{2-} dentro do tempo de ciclo utilizado, que foi de 24 horas nas cinco fases iniciais e 48 horas na sexta fase.

Friedl et al. (2010) operaram um reator ASBR com biomassa granulada e agitação mecânica utilizando sistema tipo *draft-tube*. O reator operou em ciclos de 8 horas, em batelada e batelada alimentada, com água residuária sintética (500 mg DQO/L) contendo sulfato em diferentes relações DQO/ SO_4^{2-} . Para os tempos de alimentação de 10 min, 3 h e 6 h, respectivamente, as eficiências de remoção de sulfato foram de 30, 72 e 72% nas operações nas quais o reator foi alimentado com relação DQO/ SO_4^{2-} de 1,34. Nos ensaios de alimentação com relação DQO/ SO_4^{2-} de 0,67, as eficiências para a redução de sulfato foram de 25, 58 e 55%,

respectivamente. Na operação com relação DQO/SO₄²⁻ de 0,34, as eficiências para redução de sulfato foram de 23, 37 e 27%, respectivamente. Para os autores os resultados mostraram que a operação em batelada alimentada favorece a remoção de sulfato, enquanto que as remoções de matéria orgânica foram semelhantes para operação em batelada e batelada alimentada. De acordo com os valores obtidos, a diminuição da relação DQO/SO₄²⁻ abaixo da condição mínima para remoção de SO₄²⁻ completa (0,67) prejudicou as remoções, ressaltando a influência dessa relação no sistema.

BRS imobilizadas foram utilizadas para o tratamento de DAM em um reator contínuo de leito empacotado. O biorreator apresentou desempenho satisfatório no pH do afluente 2,8 e concentrações elevadas de metais (Fe²⁺ - 463 mg/L, Mn²⁺ - 79 mg/L, Cu²⁺ - 76 mg/L, Cd²⁺ - 58 mg/L e Zn²⁺ - 118 mg/L). O pH do efluente variou entre 7,8 a 8,3 e as eficiências de remoção de Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ foram superiores a 99,9%, exceto para Mn²⁺ (42,1 - 99,3%). A comunidade microbiana no biorreator foi diversificada e incluíram bactérias fermentativas e BRS (*Desulfovibrio desulfiricans*) envolvidas na redução de sulfato (WANG; ZHANG, 2016).

A população microbiana associada ao tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo sulfato foi observada por Ono et al. (2010). Os autores relataram que como não houve diminuição da eficiência de remoção de sulfato durante a operação do ASBBR, é possível que os microrganismos foram selecionados metabolicamente e adaptados, o que ajudou a sustentar a estabilidade funcional do sistema.

Nesse contexto dos estudos envolvendo ASBR como forma de tratamento biológico de efluentes contendo sulfato, este trabalho propôs operar um ASBR com maior concentração de DQO e SO₄²⁻ desde o início, quando comparado aos trabalhos já existentes. Além disso, optou-se por elevar a concentração de metais a cada mudança de fase, de modo a quantificar se o sistema era capaz de se manter estável, se as remoções manteriam nas mesmas faixas e se os metais poderiam ser tóxicos para o meio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos propostos incluíram ensaios para remoção de sulfato, considerando diferentes condições operacionais que serão descritas a seguir. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Biotecnologia Anaeróbia da Unifal-MG, campus Poços de Caldas.

4.1 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS (ASBR)

Foi utilizado um reator cilíndrico com diâmetro de 18 cm e altura de 28 cm considerando o desnível no fundo, sendo confeccionado em material acrílico com 7 L de volume total. O esquema do reator pode ser visto na Figura 2. O fundo do reator possui uma inclinação para o centro, ou seja, há um desnível no fundo do reator entre o extremo do raio (interseção parede/fundo) e o centro. Um agitador do tipo hélice com três pás inclinadas foi contido em um sistema do tipo *draft tube* que proporcionou uma agitação do meio reacional decorrente de sua rotação a 50 rpm. O ASBR encamisado foi mantido a 30 °C utilizando água de um banho-maria circulante.

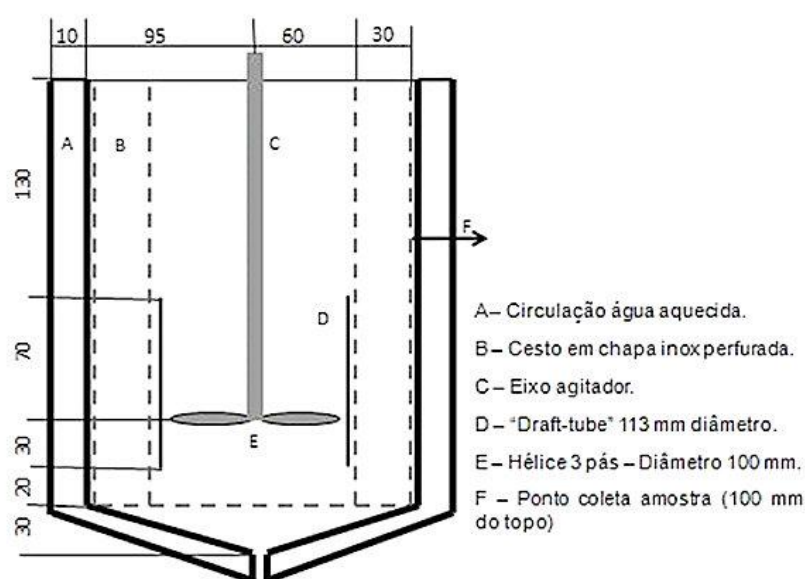


Figura 2 - Esquema do ASBR com as principais dimensões em milímetros. Fonte: CASTRO NETO (2015, p. 31).

Com o aparato experimental utilizado, conforme a Figura 3, a alimentação do meio contendo DAM e o descarte do efluente foram realizados automaticamente a cada 48 horas, sendo os tempos de alimentação e descarga de 14 e 2 minutos, respectivamente.

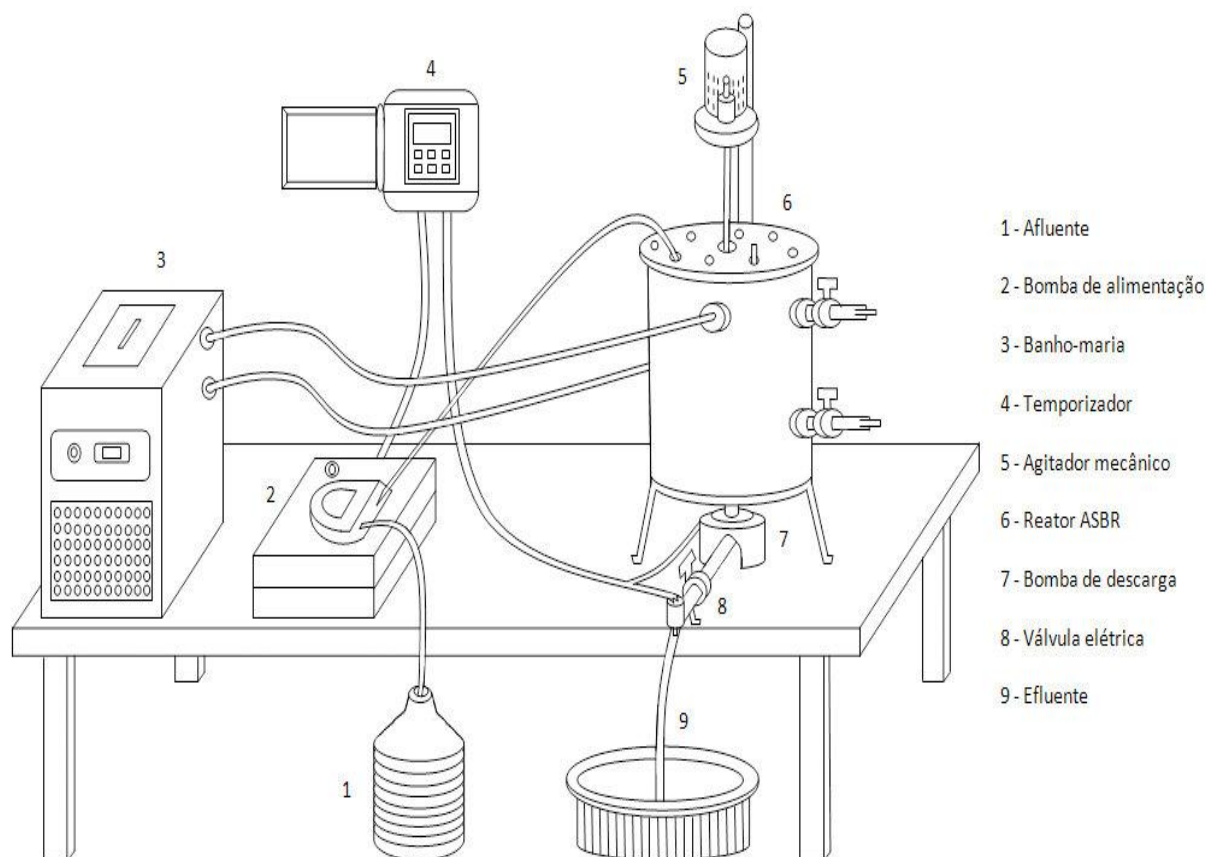


Figura 3 - Esquema do aparato experimental utilizado.

Fonte: Do autor.

Para evitar o crescimento de organismos fototróficos que poderiam interferir no consórcio microbiano de interesse do tratamento, o reator foi envolvido com material opaco para não permitir a passagem de luz.

A fim de minimizar danos à biomassa, o inóculo utilizado foi confinado em um cesto, construído em chapa de aço inox 316, com furos de 2,0 mm. O cesto era constituído por dois cilindros concêntricos com diâmetros internos de 120 e 189 mm, fundo plano e perfurado e apoiado no fundo do reator, conforme a Figura 4.

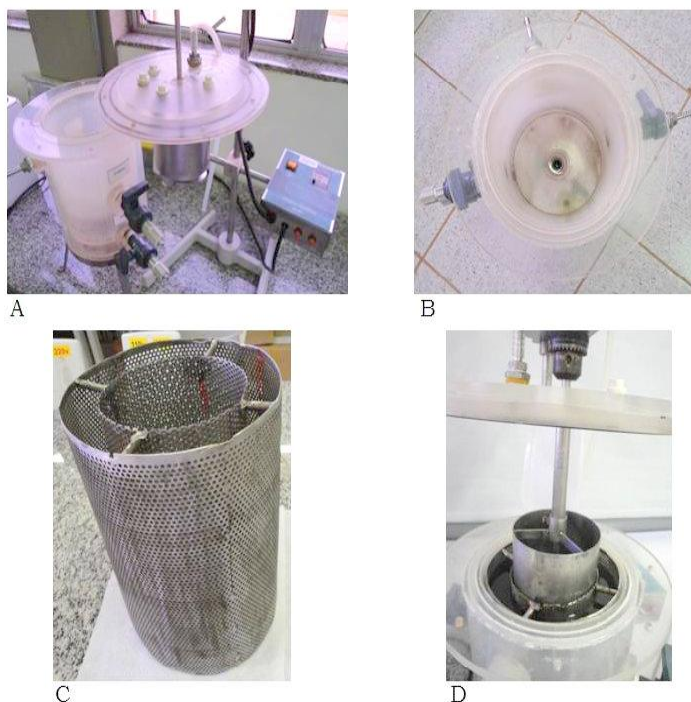


Figura 4 - Estruturas do reator:

- A) Tampa e corpo do reator
- B) Vista interna do corpo do reator
- C) Cesto metálico
- D) Montagem do *draft tube* do agitador

Fonte: CASTRO NETO (2015, p. 32).

4.2 ÁGUA RESIDUÁRIA E INÓCULO

Foi utilizado como inóculo lodo granular proveniente de reator de manta de lodo e fluxo ascendente tratando resíduo de abatedouro de aves (Avícola Dacar) na cidade de Tietê, São Paulo.

Em decorrência dos trabalhos realizados por Vieira et al. (2016) com DQO de 500 mg/L e Castro Neto (2015) com DQO de 1000 mg/L, optou-se pela concentração de 1500 mg/L na fase de adaptação. Este valor a ser obtido era a concentração dentro do reator após enchimento e mistura completa, no tempo de 14 minutos, sendo necessária adição de maior concentração tanto para o SO_4^{2-} e DQO (cerca de 2000 mg/L). Como doador de elétrons e fonte de carbono foi utilizado etanol assim como para receptor de elétrons foi utilizado sulfato de sódio.

A drenagem ácida sintética apresentou a seguinte composição para cada fase e tempo de duração, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da DAM sintética em cada fase de operação.

Fases	Na ₂ SO ₄ (mg/L)	MgSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	ZnCl ₂ (mg/L)	CuSO ₄ .5H ₂ O (mg/L)	Tempo de duração (dias)
Adaptação	1737	88	15	17	-	65
I	2527	88	498	42	19	58
II	2239	88	995	42	19	42
III	1985	88	1492	42	19	40
IV	1730	88	1990	42	19	40
V	1719	88	1990	83	39	25

Fonte: Do autor.

Devido a problemas operacionais ocorridos com 270 dias de operação, o reator permaneceu por determinado tempo (2 dias) sem a fase líquida, o que alterou o consórcio microbiano de forma irreversível. Houve a tentativa de alcançar os mesmo resultados por mais 122 dias, contudo isto não foi possível, optando-se por parar a operação do reator. Deste modo, justifica-se a fase V ter um menor tempo de operação devido o ocorrido.

4.3 PROCEDIMENTO OPERACIONAL

O volume total de 7 L do reator foi preenchido com 5,5 L de DAM sintética e 1 L de inóculo. O tempo de ciclo empregado foi de 48 horas.

A Tabela 2 mostra as fases de operação do reator, com objetivo de avaliar o aumento da concentração de metais no seu desempenho.

Tabela 2 - Fases do projeto com adição dos metais (mg/L).

Fases	DQO	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
Adaptação	1500	1500	-	-	-
I	1500	1500	100	20	5
II	1500	1500	200	20	5
III	1500	1500	300	20	5
IV	1500	1500	400	20	5
V	1500	1500	400	40	10

Fonte: Do autor.

Na fase de enchimento, o meio foi homogeneizado fora do reator, e a correção do pH para 4,0 foi realizada com HCl 4M. As amostras do afluente foram coletadas para as análises após o enchimento do reator (14 minutos) e o efluente após o ciclo de 48 horas. Na fase de adaptação, as análises realizadas, tanto no afluente como no efluente, foram pH, sulfato, sulfeto, DQO, e, a partir da fase I, além destas análises foram incorporadas gradativamente as análises de metais: Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} na sequência em que foram introduzidos na solução. A cada mudança de fase foram realizados perfis temporais de modo a quantificar a cinética de remoção de SO_4^{2-} . Devido a interrupção da operação do ASBR com 270 dias, não foi realizado o perfil temporal no final da fase V.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O sistema foi avaliado em função da remoção de matéria orgânica, na forma de DQO, sulfato e metais. Foram também realizadas análises do pH afluente, efluente e produção de sulfeto de acordo com APHA (2012). O método utilizado para quantificação do sulfato foi o 4500- SO_4^{2-} E (turbidimétrico) e para o sulfeto total dissolvido (S^{2-}) foi determinado empregando método colorimétrico em espectrofotômetro por meio de kit hach® específico para análises de sulfeto. Para a DQO foi utilizado o método colorimétrico de refluxo fechado -5220 D, para ferro o método foi 3500-Fe B e os metais cobre e zinco foram determinados conforme método 3111 B utilizando o espectrômetro de absorção atômica com chama *ContrAA 300 Analytic Jena*.

4.5 AJUSTE CINÉTICO

Os perfis temporais de concentração de sulfato realizados ao final de cada fase, com exceção da fase V, permitiram a obtenção dos parâmetros cinéticos aparentes. Considerando que ocorre transferência de massa entre o grânulo e a DAM sintética, e que é a etapa limitante do processo de remoção, utilizando o modelo de primeira ordem, obtém-se a equação 8:

$$\frac{dS}{dt} = -K^{ap}S \quad (8)$$

Onde:

dS/dt - velocidade de consumo de sulfato (mg/L.h);

S - concentração de substrato (mg/L);

K^{ap} - constante cinética aparente (1/h).

Zaiat et al. (2000) realizaram um estudo sobre os efeitos da transferência de massa interna e externa em um reator anaeróbio de leito fixo tratando esgoto doméstico. Os autores verificaram que a transferência de massa na fase sólida foi a etapa limitante da conversão global, enquanto que a taxa global foi afetada principalmente pela transferência de massa na fase líquida com substrato sintético. Em resumo, cada sistema apresentará um comportamento diferente de fenômenos de transferência de massa e a utilização de um modelo pode ser uma ferramenta importante de acesso a informação sobre a transferência de massa quando parâmetros cinéticos intrínsecos e coeficientes de transferência de massa estão disponíveis.

Considerando que há formação de SO_4^{2-} residual, foi utilizado o método integral e modelo cinético modificado de primeira ordem, com concentração residual, ajustado por regressão não linear (método de Levenberg-Marquardt do software *OriginPro 8.0*) demonstrado por Camargo et al. (2002), também utilizado por Vieira et al. (2016) para sulfato, e por Cubas et al. (2007) e Pinho et al. (2004) para parâmetros cinéticos de DQO, cuja a expressão é apresentada pela Equação 16.

A partir da Equação 8 de projeto do reator batelada, foi adicionado o parâmetro residual, conforme expresso pela Equação 9.

$$\frac{dS}{dt} = -K^{ap} (S - S_{SR}) \quad (9)$$

O método integral foi aplicado a fim de obter o modelo cinético com parâmetro residual. As equações 10 a 16 demonstram o desenvolvimento

das equações, para resolver a integral utilizou-se o método de substituição, onde as considerações estão expressas na Equação 11.

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{(S - S_{SR})} \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S^* = S - S_{SR} \\ dS^* = dS \end{array} \right\} \quad (11)$$

$$\int_{S_0^*}^{S^*} \frac{dS^*}{S^*} = -K^{ap} (t - t_0) \quad (12)$$

$$\ln \frac{S^*}{S_0^*} = -K^{ap} (t - t_0) \quad (13)$$

$$S^* = S_0^* e^{-K^{ap} (t - t_0)} \quad (14)$$

$$S = S_{SR} + (S - S_{SR}) e^{-K^{ap} (t - t_0)} \quad (15)$$

$$S(t) = S_{SR} + (S_0 - S_{SR}) e^{-K^{ap} t} \quad (16)$$

Onde:

t – tempo (h);

S_0 e S_{SR} – concentrações inicial e residual de sulfato, respectivamente (mg/L);

K^{ap} - Constante cinética aparente (1/h).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator foi operado por 392 dias, sendo 270 dias compostos pelas fases de adaptação, I, II, III, IV e V, que são descritos a seguir.

5.1 RESULTADOS DA OPERAÇÃO DO ASBR

A Tabela 3 apresenta os resultados para a operação do reator por 270 dias das análises de pH, SO_4^{2-} , sulfeto, DQO e remoção dos metais (Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}).

Na fase inicial (fase de adaptação), houve maior dispersão dos dados. Esta fase foi caracterizada por um longo período de tempo (65 dias), necessário para a adaptação e seleção da população microbiana, para que posteriormente ocorresse a degradação do substrato, proporcionando o bom desempenho do processo.

Na Tabela 3 é possível verificar as concentrações de SO_4^{2-} e DQO de entrada próximas aos valores propostos de 1500 mg/L, com exceção apenas da fase de adaptação. Sobre o pH efluente é notável a formação de alcalinidade desde o início da operação.

Uma vez que o pH de entrada da DAM sintética foi ajustado com HCl 4 M, verificou-se que os valores tiveram pouca dispersão, estando entre 3,95 e 4,06, não sendo apresentados na Tabela 3. O pH afluente apresentado foi caracterizado pela análise realizada no tempo em que ocorreu o enchimento total do ASBR, ou seja, no tempo de 14 minutos.

Para exposição dos resultados foi utilizado o Boxplot ou diagrama de caixa, que é um gráfico que exhibe aspectos de um conjunto de dados através do seu resumo dos cinco números, formado pelos seguintes valores: valor mínimo, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil e valor máximo. Pode ser definido também como um gráfico da distribuição de uma amostra que exhibe sua forma, tendência central e variabilidade. Esse tipo de gráfico permitiu avaliação comparativa dos valores obtidos nas seis fases, bem como, uma estimativa das dispersões que ocorreram em cada uma delas, considerando o parâmetro avaliado.

Tabela 3 - Resultados médios da operação do ASBR nas fases de adaptação, I, II, III, IV e V.

Fases	Adaptação	I	II	III	IV	V
pH afluente	6,37 ± 0,63	6,17 ± 0,21	6,18 ± 0,08	6,17 ± 0,07	5,98 ± 0,29	5,76 ± 0,22
pH efluente	6,84 ± 0,21	7,27 ± 0,16	7,41 ± 0,08	7,48 ± 0,15	7,32 ± 0,16	6,96 ± 0,30
Remoção SO ₄ ²⁻ (%)	39,1 ± 22,2	48,5 ± 6,2	60,1 ± 6,7	72,6 ± 10,0	72,8 ± 7,4	68,5 ± 7,8
Remoção DQO (%)	68,4 ± 20,0	94,4 ± 3,9	89,3 ± 5,1	83,4 ± 2,9	78,8 ± 3,0	68,6 ± 12,3
SO ₄ ²⁻ afluente (mg/L)	1015,8 ± 329,2	1641,1 ± 157,0	1569,2 ± 56,8	1526,8 ± 101,4	1526,4 ± 149,1	1540,3 ± 228,6
SO ₄ ²⁻ efluente (mg/L)	698,4 ± 315,5	856,8 ± 143,8	621,7 ± 107,6	424,5 ± 176,3	413,0 ± 100,9	485,7 ± 143,5
DQO afluente (mg/L)	706,7 ± 311,5	1680,7 ± 115,7	1565,0 ± 142,4	1456,1 ± 124,7	1517,6 ± 68,6	1548,8 ± 97,0
DQO efluente (mg/L)	208,0 ± 147,6	95,3 ± 43,7	168,3 ± 79,9	236,9 ± 42,1	326,5 ± 54,3	492,7 ± 198,0
DQO/SO ₄ ²⁻	0,70 ± 0,34	1,03 ± 0,12	1,00 ± 0,10	0,96 ± 0,11	1,01 ± 0,13	1,02 ± 0,13
Sulfeto efluente (mg/L)	43,6 ± 38,0	72,5 ± 34,8	100,3 ± 41,1	158,4 ± 28,4	138,2 ± 22,5	122,2 ± 32,7
Remoção Fe ²⁺ (%)	-	99,2 ± 1,0	99,5 ± 0,3	99,8 ± 0,1	99,8 ± 0,1	99,8 ± 0,1
Remoção Zn ²⁺ (%)	-	100,0 ± 0,1	100,0 ± 0,1	100,0 ± 0,1	100,0 ± 0,1	100,0 ± 0,1
Remoção Cu ²⁺ (%)	-	96,8 ± 1,3	96,6 ± 2,3	94,5 ± 3,7	93,3 ± 3,2	97,6 ± 1,4
Tempo de operação (dias)	65	58	42	40	40	25

Fonte: Do autor.

5.1.1 Avaliação do pH

O valor do pH inicial próximo de 4 simula valores de DAM reais, que estão geralmente entre 3,62 e 4,15. (VIEIRA et al., 2016).

Mesmo a DAM sintética antes da alimentação no reator ter apresentado valores de pH próximos de 4, após o tempo de enchimento do reator (14 minutos) foi verificado sempre valores entre pH 5 e 6, o que resultou no estudo do comportamento do pH afluente nesse tempo de 14 minutos. Durante a realização dos perfis temporais de remoção de sulfato, foi quantificado também o comportamento do pH ao longo do tempo de ciclo de 48 horas. A Figura 5 mostra o comportamento do pH para os cinco perfis temporais realizados ao final de cada fase, compreendendo o tempo 0 (pH ~ 4) e o tempo de 14 minutos.

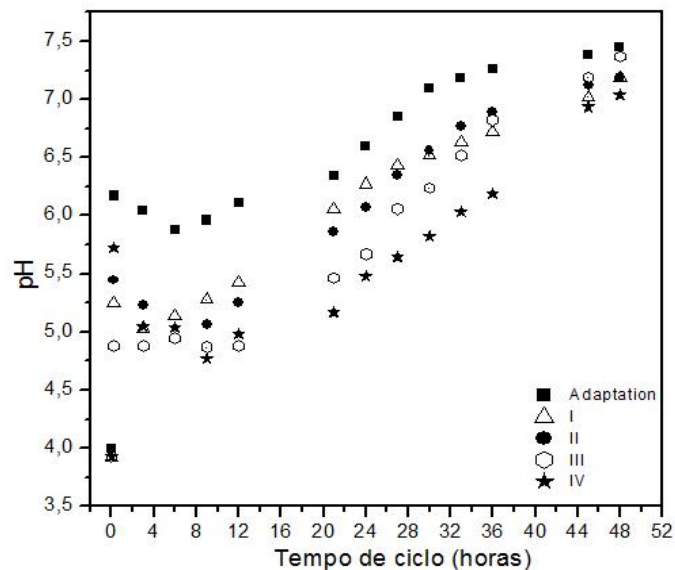


Figura 5 - Comportamento do pH ao longo do tempo de ciclo nos perfis temporais realizados no final de cada fase.

Fonte: Do autor.

Mesmo o perfil temporal do pH não ser o interesse principal do trabalho, este apresentou resultados diferentes do esperado, tornando-se também foco de discussão. Em um primeiro instante, no tempo de 0 a 14 minutos, o valor do pH elevou de 4 para valores entre 5 e 6. Já no intervalo

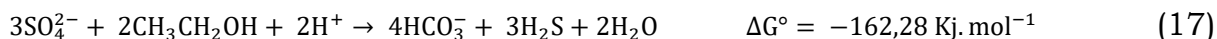
entre 14 minutos e 4 horas o pH decai novamente em algumas unidades, para depois iniciar a elevação através do processo de geração de alcalinidade a bicarbonato.

No intervalo de 0 a 14 minutos é possível que instantaneamente tenha ocorrido uma primeira remoção de sulfato e conseqüentemente geração de alcalinidade, sendo responsável pelo acréscimo do pH nesse pequeno intervalo de tempo. Essa rápida reação, pode ter ocorrido devido à transferência de massa na superfície do grânulo com os reagentes da DAM sintética.

Durante as próximas 4 horas, houve decaimento do pH, acredita-se que por já ter ocorrido uma pequena remoção de sulfato, gerando sulfeto, ocorreu a precipitação de metais na forma de sulfeto metálico com conseqüente produção de H⁺, ocasionando decaimento do valor do pH em algumas unidades. A segunda parte das reações metabólicas e geração de alcalinidade iniciariam após 4 horas de ciclo se estendendo até o final do ciclo de 48 horas. É válido ressaltar que os trabalhos encontrados na literatura com ASBR apresentam os valores de pH afluente como sendo os valores antes da entrada do reator. Desta forma são necessários mais estudos aprofundados sobre os mecanismos e processos envolvidos nesse tempo de alimentação do reator.

A explicação da elevação do pH afluente nos 14 minutos iniciais pode estar relacionada com a estequiometria da reação de consumo de SO₄²⁻.

A equação 17 mostra a completa oxidação do etanol pelas BRS, sendo altamente favorável (RODRIGUEZ; ZAIAT, 2011):



A conversão do etanol em DQO pode ser obtida por estequiometria da reação pela equação 18:



Utilizando os valores de remoção de SO_4^{2-} e de DQO, pode-se obter o valor de etanol consumido nos 14 minutos. Notou-se que em todas as fases o SO_4^{2-} foi o reagente limitante, de acordo com a quantidade de SO_4^{2-} e etanol consumidos, utilizando a estequiometria da Equação 17, e a partir disso pode-se obter a quantidade de HCO_3^- formado.

A equação 19 mostra a neutralização do HCO_3^- formado:



Por meio da equação 19, pode-se estimar qual a concentração de H^+ necessária para neutralizar o HCO_3^- formado, ou seja, quantas unidades de acréscimo ocorreria no pH afluente, utilizando a equação 20, para o cálculo do acréscimo do pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (20)$$

A Tabela 4 mostra a remoção de SO_4^{2-} (correspondente ao valor de correção na alimentação), DQO, etanol, HCO_3^- formado, unidades de acréscimo no pH afluente, e valor do pH que poderia ser obtido no tempo de 14 minutos, sabendo que o pH antes da alimentação do reator foi um valor fixo de aproximadamente 4,0 e o valor real do pH que foi obtido em cada fase.

Tabela 4 - Variáveis que interferiram no pH no intervalo de 0 a 14 minutos.

	Adaptação	I	II	III	IV	V
SO_4^{2-} removido (mg/L)	884,2	281,1	330,2	372,9	373,2	358,7
DQO removida (mg/L)	1388,3	415,0	530,7	639,6	578,1	546,9
Etanol (mg/L)	665,2	198,8	254,3	306,5	277,0	262,1
HCO_3^- formado (mg/L)	749,1	238,1	279,7	315,9	316,2	303,9
Acréscimo no Ph	1,91	2,41	2,34	2,29	2,28	2,30
Valor do pH a ser obtido	5,91	6,41	6,34	6,29	6,28	6,30
Valor real obtido	6,37 ± 0,63	6,17 ± 0,21	6,18 ± 0,08	6,17 ± 0,07	5,98 ± 0,29	5,76 ± 0,22

Fonte: Do autor.

Comparando os valores de pH afluente (tempo de ciclo de 14 minutos) que poderiam ser obtidos e os valores reais que foram obtidos de acordo com a tabela 4, observa-se determinada proximidade. Vale ressaltar que além da remoção de SO_4^{2-} , estava ocorrendo simultaneamente a precipitação de metais na forma de sulfeto metálico, o que gerava H^+ , acidificando o meio.

A quantidade de H^+ que poderia gerado no intervalo de 14 minutos e 4 horas foi estimada utilizando a equação 17 que demonstra a quantidade de H_2S que poderia ser formado e a equação 21, onde M representa o metal (Fe^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+}).



Desta forma, utilizando a equação 20, foi possível estimar em quantas unidades o pH poderia ser diminuído nesse intervalo de 14 minutos e 4 horas.

A tabela 5 contém os valores de removidos de SO_4^{2-} de 0 a 14 minutos, a concentração de H_2S que poderia ser gerada com esta remoção, a concentração de H^+ , considerando que todo H_2S gerado precipitou na forma de sulfeto metálico, o decréscimo no pH, e o valor do pH que poderia ser obtido no tempo de 4 horas considerando o pH afluente da Tabela 3.

Tabela 5 - Variáveis que interferiram no pH no intervalo de 14 minutos a 4 horas.

	Adaptação	I	II	III	IV	V
SO_4^{2-} removido (mg/L)	884,2	281,1	330,2	372,9	373,2	358,7
H_2S removida (mg/L)	884,2	281,1	330,2	372,9	373,2	358,7
H^+ (mg/L)	52,4	16,7	19,6	22,1	22,1	21,3
Decréscimo no pH	1,28	1,78	1,71	1,66	1,65	1,67
Valor do pH a ser obtido	5,09	4,39	4,47	4,51	4,33	4,09

Fonte: Do autor.

Comparando os valores de pH que poderiam ser obtidos no tempo de 4 horas com o perfil temporal do pH (Figura 6) verifica-se terminada

similaridade, uma vez que a partir desse tempo que iniciaria a remoção de SO_4^{2-} até o final do ciclo.

A Figura 6 mostra o comportamento dos dados pH afluente e efluente durante as fases de operação:

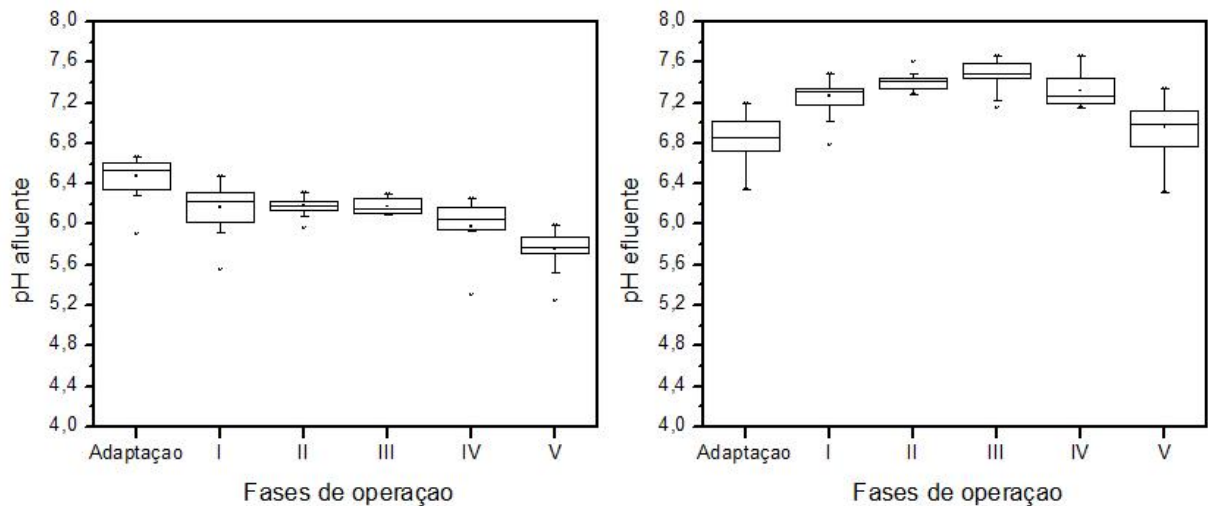


Figura 6 - Gráfico do pH afluente e efluente durante as fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

O pH afluente se manteve estável praticamente em todas as fases, apresentando pouca variabilidade. Conforme já explicitado, após determinado tempo o pH decaía e depois iniciava o processo de geração de alcalinidade até alcançar o valor de pH efluente.

Sobre o pH efluente, observa-se que em todas as fases houve aumento do mesmo, com valores médios acima de 6,50, sobretudo a fase III quando o pH final atingiu valor médio próximo de 7,50, ressaltando que o pH influencia tanto a solubilidade de hidróxidos e carbonatos como a cinética da hidrólise e os processos de precipitação. Para Friedl et al. (2010) a medida de pH efluente sempre na faixa da neutralidade é considerada ótima para digestão anaeróbia, sendo uma variável indicadora do metabolismo e adaptação microbiana às condições do meio.

Valores de pH inferiores a 5,50 geralmente inibem as metanogênicas, predominando a sulfetogênese, e aumentando a solubilidade do sulfeto metálico (SPEECE, 1996).

Esta mudança do pH é consequência da redução de sulfato a sulfeto pelo metabolismo dissimilatório das BRS, no qual se observa a geração de alcalinidade e como consequência, consumo da acidez. Kaksonen e Puhakka (2007) afirmam que o gás sulfídrico (H_2S) produzido atua como um ácido fraco e em pH 6,50 ocorre liberação de prótons (HS^-). Espera-se um aumento da volatilização do sulfeto, em solução ácida, acarretando diminuição do potencial de formação dos sulfetos metálicos. Com pH de 6,50 acredita-se que cerca de 50% das espécies estão na forma de HS^- . Já para valores acima de 6,50, considera-se compatível as condições necessárias ao meio para a precipitação de metais como sulfetos ou hidróxidos, com destaque para íons Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , presentes na composição da DAM sintética do trabalho.

5.1.2 Avaliação da remoção de sulfato e DQO

A Figura 7 retrata o comportamento da remoção de sulfato durante a operação do ASBR:

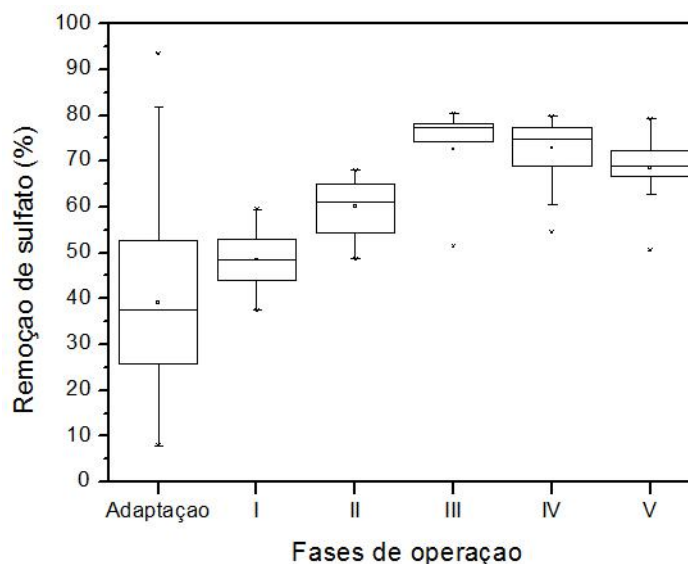


Figura 7 - Gráfico da remoção de sulfato durante as fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

Observa-se comportamento ascendente da remoção do SO_4^{2-} à medida que foram adicionados os metais. Este comportamento também foi observado por Vieira et al. (2016), que utilizaram etanol como doador de

elétrons para a remoção de metais (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e sulfato (concentração inicial de 500 mg/L), provenientes de drenagem ácida de mina em um ASBR. O aumento na concentração de metais gerou aumento da taxa de remoção de sulfato, sendo observado para o ferro em pH 4,0 remoção de sulfato de 56,7%, bem como a adição de zinco e cobre que levaram a remoções de sulfato de 61,2% e 82,2%, respectivamente.

A explicação para o aumento da remoção de sulfato da fase de adaptação até a fase IV é o deslocamento de equilíbrio para a formação de sulfeto e, conseqüentemente, a precipitação de sulfeto metálico. Por isso a presença de metais estimulou a degradação de sulfato, juntamente com a conversão de matéria orgânica, além de diminuir a toxicidade gerada pelo sulfeto.

Mohan et al. (2005) obtiveram baixa remoção de sulfato e DQO utilizando reator em batelada sequencial no tratamento de águas residuárias contendo sulfato com concentração inicial de 1600 mg/L e DQO - 6000 mg/L. O ASBBR contendo biomassa não adaptada mostrou 35% de eficiência de remoção de DQO e 27% de redução de sulfato. Posteriormente, foram utilizados em outro reator o processo de bioaugmentação, que consiste na utilização de um consórcio de BRS enriquecidas, sendo aprisionadas em matriz de alginato. Após este processo houve aumento significativo no desempenho global. A eficiência de remoção de DQO foi aumentada de 35% para 78% e a redução de sulfato de 27% para 80%. Comparando com os resultados deste estudo, com a adaptação do inóculo, mesmo havendo manutenção média de remoção após a fase III, os valores de remoções máximos médios obtidos foram de $72,83 \pm 7,36\%$ para o sulfato e $78,77 \pm 3,00\%$ para a DQO na Fase IV.

A Figura 8 mostra o comportamento da remoção de DQO no ASBR.

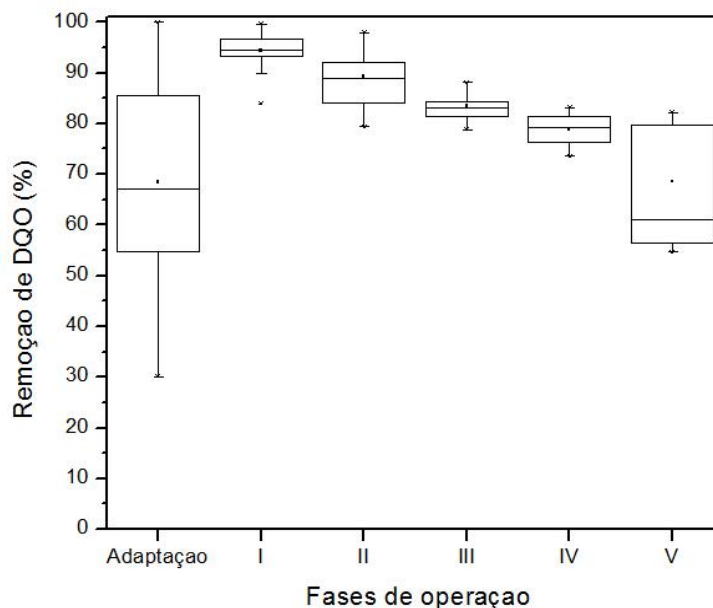


Figura 8 - Gráfico da remoção de DQO durante as fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

Em relação à DQO notou-se uma diminuição na remoção com o aumento da concentração de metais a partir da fase II. Isto pode estar associado à predominância das BRS sobre as arqueas metanogênicas. Essa diminuição na remoção de DQO ao longo das fases pode ser explicada pela estequiometria da reação de consumo de SO_4^{2-} (Equações 17 e 18).

Por estequiometria da equação 17 é possível obter a quantidade de etanol requerida para a remoção de SO_4^{2-} . Já pela equação 18 pode-se obter a quantidade teórica de DQO necessária para a remoção de SO_4^{2-} . Utilizando como exemplo a fase I e usando os dados da Tabela 3, a remoção média de SO_4^{2-} foi de 784,3 mg/L que multiplicado pelo volume de DAM (5,5 L), obtém-se 4313,6 mg de SO_4^{2-} . Pela equação 17 obtém-se que a quantidade de etanol necessária para ocorrer essa remoção foi de 1378,0 mg. Utilizando este valor na equação 18, obtém-se que a DQO média teórica requerida, ou seja, a DQO requerida pela sulfetogênese, foi de 2815,77 mg.

Pode-se calcular, também, a DQO média real, que é o valor médio de DQO que foi removido para todas as fases, utilizando a Tabela 3, sendo para a fase I, 1585,4 mg/L de DQO removida, que para um volume de 5,5 L, foi de 8719,7 mg de DQO. Comparando a DQO média teórica e real nota-se que

a matéria orgânica estava sendo degradada por outras vias metabólicas, uma vez que o consumo pela sulfetogênese está dentro do valor real. A pequena diminuição da remoção de DQO ao longo das fases pode estar atribuída a uma maior seleção dos microrganismos decorridos com os meses de operação.

A Tabela 6 mostra as quantidades de etanol, a DQO média teórica e real requerida em cada fase para as remoções de SO_4^{2-} .

Tabela 6 - Valores de DQO médios teóricos e reais para cada fase de operação.

	Adaptação	I	II	III	IV	V
SO_4^{2-} removido (mg)	1745,7	4313,6	5211,2	6062,6	6123,7	5800,3
Etanol requerido (mg)	557,6	1378,0	1664,7	1936,7	1956,2	1852,9
DQO média teórica (mg)	1163,8	2875,8	3474,2	4041,8	4082,5	3866,9
DQO média real (mg)	2742,8	8719,7	7681,8	6705,6	6551,0	5808,5

Fonte: Do autor.

Através dos dados da Tabela 6 pode-se quantificar a contribuição da sulfetogênese em percentagem na remoção de DQO em todas as fases de operação, conforme a Figura 9. É evidente que no decorrer das fases houve seleção microbiana favorecendo a sulfetogênese no sistema.

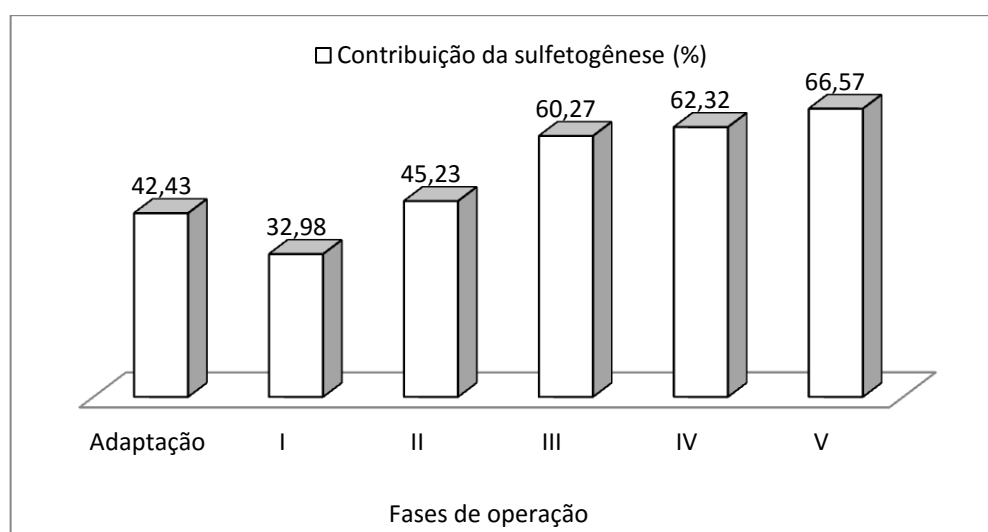


Figura 9 - Gráfico da contribuição da sulfetogênese na remoção de DQO em todas as fases de operação.

Fonte: Do autor.

A partir da diminuição das remoções de DQO ao longo das fases, pode-se inferir que a relação DQO/SO₄²⁻ poderia ser diminuída, por exemplo, para uma razão de 0,8, de modo a obter um efluente com baixos valores de DQO, podendo ser descartado em corpos receptores adequados. Além disso, relacionando o tipo de tratamento com a escala industrial, é de interesse que ocorra o menor gasto possível de fonte de carbono para a utilização no tratamento do efluente.

Em contrapartida, as elevadas remoções de DQO no início da operação do reator podem ser resultado das características do inóculo utilizado que era proveniente de reator anaeróbio com longo tempo de operação. Este apresentava elevada diversidade microbiana e possuía característica metanogênica. Isso confere uma capacidade de adaptação às condições impostas, e pode possibilitar que a matéria orgânica tenha sido degradada em diferentes vias metabólicas além da sulfetogênese, como por exemplo, a fermentação (HIRASAWA et al., 2008; VIEIRA et al., 2016).

Valores superiores a 90% de remoção de DQO para um tempo de ciclo de 48 horas também foram obtidos por Castro Neto (2015), que operou um ASBR tratando DAM sintética com concentração de 1500 mg/L de SO₄²⁻. Para o tempo de ciclo de 24 horas o autor obteve remoção da ordem de 66%, o que demonstra que um maior tempo de ciclo resultou em maior remoção de DQO.

Pode-se realizar também a comparação da remoção de DQO em termos de taxa de carga orgânica removida (TCO), conforme a equação 22 (SIMAN et al., 2004).

$$TCO = \frac{V_{fed}DQO_r}{V_r t_c} \quad (22)$$

Onde:

TCO - taxa de carga orgânica removida (g.L⁻¹d⁻¹);

V_{fed} - Volume da alimentação (L);

DQO_r - DQO removida (g/L);

V_r - Volume do reator (L);

t_c - tempo de ciclo (d).

A equação 22 fornece a taxa de remoção de DQO independente da concentração utilizada inicialmente, assim como o tempo de ciclo. A partir de dados de remoções e informações dos trabalhos de Vieira (2014) e Castro Neto (2015), pode-se obter a Tabela 7, que compara a taxa de remoção com a fase I deste trabalho. A concentração dos metais foi a mesma para todas as fases comparadas, sendo 100 mg/L de Fe^{2+} , 20 mg/L de Zn^{2+} e 5 mg/L de Cu^{2+} .

Tabela 7 - Comparação de trabalhos por meio da taxa de remoção orgânica para tempo de ciclo de 48 horas.

Autor	DQO (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Tempo de operação (dias)	DQO removida (g/L)	TCO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
Trabalho atual	1500	1500	58	0,1585	0,6228
Castro Neto (2015)	1500	1500	30	0,129	0,508
Vieira (2014)	500	500	8	0,5502	0,1965

Fonte: Do autor.

Observando os valores das taxas obtidas, para um mesmo tempo de ciclo e mesma concentração de metais, em comparação com os dois trabalhos, a taxa de remoção de DQO para o trabalho atual foi mais elevada, sugerindo maior diversidade microbiana e adaptação na fase de operação comparada. Deve-se ressaltar que esta comparação é complexa devido ao tempo de operação das fases não terem sido os mesmos em cada trabalho, e deste modo, um tempo de operação maior, poderia sugerir uma taxa de remoção orgânica diferente.

5.1.3 Avaliação da produção de sulfeto e remoção de metais

A Figura 10 apresenta o comportamento da produção de sulfeto durante as fases de operação.

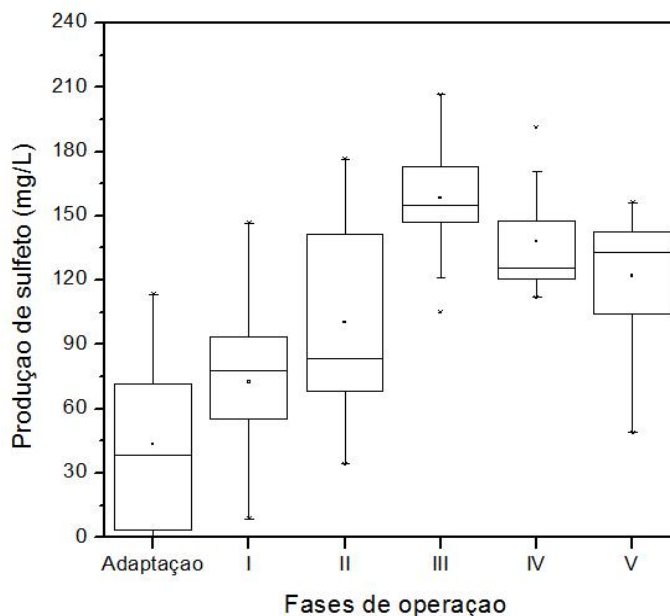


Figura 10 - Gráfico da produção de sulfeto durante as fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

Na produção de sulfeto, mesmo havendo aumento da adição de metais, houve aumento da concentração efluente, apesar dos dados apresentarem-se dispersos. A dispersão dos dados pode estar atribuída à volatilização do sulfeto durante a realização das análises. Observando o comportamento da concentração de sulfeto, indicado na Figura 10 e os resultados obtidos relacionados à remoção dos metais, pode-se estimar que este conjunto de informações sugere que o ASBR utilizado teria capacidade para remover uma quantidade de metal superior àquela que foi utilizada (CASTRO NETO, 2015).

A relação entre o SO_4^{2-} reduzido, o H_2S gerado e a remoção dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} pode ser representada pelas equações 17 e 21.

A Equação 17 mostra a relação entre a quantidade de SO_4^{2-} e a quantidade gerada de H_2S . Se for considerada a quantidade de SO_4^{2-} reduzido, é possível determinar a quantidade de H_2S disponível no sistema que poderia ser utilizada para precipitar os metais, a partir do etanol utilizado como doador de elétrons e fonte de carbono.

Por outro lado, a Equação 21 relaciona a quantidade de H_2S com a quantidade de sulfeto metálico precipitado, ou seja, permite avaliar se a

quantidade de metal dissolvido na DAM que foi precipitada está ou não compatível com a quantidade de H_2S existente no meio. A partir desta equação, verificou-se que para precipitar 1 grama de cada um dos metais: Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , são necessários 0,61, 0,52 e 0,53 g de H_2S , respectivamente. A Tabela 8 demonstra a capacidade de geração de H_2S nas fases de operação do ASBR.

Tabela 8 - Avaliação estequiométrica: Redução SO_4^{2-} x Geração H_2S x Remoção metais.

Fase	SO_4^{2-}				Capacidade de geração de H_2S (mg)	H ₂ S para sulfeto metálico				H ₂ S liberado (mg)
	Inicial (mg/L)	Remoção (%)	Disponível (mg/L)	Disponível total (mg)		Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Total	
Adaptação	1016	39	396	2178	771	-	-	-	-	771
I	1641	48	788	4334	1535	335	57	15	407	1128
II	1569	60	941	5175	1832	671	57	15	743	1089
III	1527	73	1115	6132	2171	1006	57	15	1078	1093
IV	1526	73	1114	6127	2170	1342	57	15	1414	756
V	1540	68	1047	5760	2040	1342	114	29	1485	555

Fonte: Do autor.

Considerando a Tabela 8 e como exemplo a fase II, que havia os três metais adicionados, verifica-se que a partir da concentração inicial de 1500 mg/L de SO_4^{2-} houve uma remoção de 60% e assim, nos 5,5 litros de DAM sintética havia disponibilidade de 5175 mg de SO_4^{2-} significando uma capacidade de geração de 1832 mg de H_2S . Considerando as concentrações dos três metais, o sulfeto necessário para que houvesse a precipitação total seria de 743mg. Assim, com uma capacidade de geração de 1832mg H_2S e utilizando somente 743 mg H_2S havia excesso e portanto os valores de remoção dos metais próximo a 100%, obtidos nas análises laboratoriais estavam compatíveis com a operação do reator. Durante a fase II, o valor médio obtido na medição de H_2S foi de 100,35 mg/L ou, 551,92 mg total, demonstrando que o sistema operou com excesso de H_2S . O raciocínio aplicado para as demais fases mostra similaridade dos resultados.

É válido ressaltar que a análise de sulfeto contempla o sulfeto total presente no sistema, ou seja, as formas H_2S , HS^- e S^{2-} , e deste modo esses

cálculos explicitados são estimativas que o sistema operou com excesso de H_2S .

A elevada produção de sulfeto desde o início da operação sugere a necessidade de um tratamento desse gás gerado, já que para o efluente ser lançado em um corpo receptor, classificado como classe 3 - água doce, a concentração máxima de H_2S permitida é 0,3 mg/L, segundo a resolução Conama n° 357/05. Um exemplo de tratamento consiste na oxidação desse gás, utilizando fortes agentes oxidantes, como H_2O_2 , NaOCl ou KMnO_4 (ALVES, 2006).

A partir da fase I foram adicionados metais (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) em diferentes concentrações no ASBR. As remoções de Fe^{2+} desde o início apresentaram valores acima de 99%. As remoções de Zn^{2+} apresentaram valores de 100% em todas as fases, já para Cu^{2+} houve pequenas variações em cada fase, contudo as remoções foram superiores a 93%. Elevadas remoções de metais têm sido citadas em diversos trabalhos (JAFARIPOUR et al., 2015; VILLA-GOMES et al., 2012; VIEIRA et al., 2016).

Das et al., (2016) avaliaram a remoção de Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} utilizando biomassa anaeróbia contendo consórcio de BRSs provenientes de reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito empacotado, tratando água residuária com elevada concentração de sulfato. Foram obtidas remoções máximas de $\text{Cd}^{2+} = 94,8\%$, $\text{Ni}^{2+} = 97\%$, $\text{Fe}^{2+} = 93,9\%$, $\text{Cu}^{2+} = 98,9\%$, $\text{Pb}^{2+} = 94,4\%$ e $\text{Zn}^{2+} = 94,6\%$. Para avaliar a importância das BRSs no processo de remoção de metais, a superfície morfológica e a composição da biomassa foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) integrado com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados obtidos revelaram que a precipitação dos metais estava associada com a superfície celular externa e interna das BRS, como resultado do sulfeto gerado por elas.

Devido a problemas operacionais dos equipamentos utilizados no 270° dia de operação, o reator permaneceu sem a fase líquida por um pequeno período de tempo (2 dias), o que alterou o metabolismo do consórcio

microbiano e as remoções alcançadas anteriormente não ocorreram da mesma forma após o incidente. Houve a tentativa por 122 dias de estabilizar o sistema de forma a obter as remoções próximas aos valores anteriores. Como não foi possível, optou-se por parar a operação do reator. As remoções médias de sulfato, DQO, e produção de sulfeto neste período foram de $45,0 \pm 9,8$ %, $17,8 \pm 7,0$ % e $119,0 \pm 39,5$ mg/L respectivamente. O pH efluente médio foi de $5,74 \pm 0,20$, valor que ressaltou uma alteração irreversível no consórcio microbiano decorrente de provável morte celular de parte do inóculo, causada pela falta de substrato no intervalo de tempo em que o reator permaneceu sem a fase líquida.

Em comparação com diversos trabalhos conforme a tabela 9 verifica-se que as remoções obtidas no trabalho durante a operação por 270 dias estão na mesma faixa, e em alguns casos até superiores. A Tabela 9 compara resultados de remoção de SO_4^{2-} , DQO e metais em diversos trabalhos com este trabalho.

Tabela 9 - Comparação dos resultados com relação da remoção de SO_4^{2-} , DQO e metais.

Autores	Configuração	Doador de elétron	Remoção de SO_4^{2-} (%)	Remoção de DQO (%)	Remoção de metais (%)
Trabalho atual	ASBR	Etanol	39 a 73	68 a 94	99,2 a 99,8 - Fe^{2+} 100 - Zn^{2+} 93,3 a 97,6 - Cu^{2+}
Sarti e Zaiat (2011)	ASBR	Butanol	71 a 95	34 a 96	-
Silva et al. (2009)	ASBBR	Esgoto doméstico e etanol	88 a 92	41 a 86	-
Ono et al. (2010)	ASBBR	Esgoto doméstico e etanol	97 a 99	41 a 70	-
Friedl et al. (2010)	ASBR	Carboidratos, proteínas e lipídeos	23 a 72	68 a 87	-
Foresti et al. (2009)	ASBBR	Carboidratos, proteínas e lipídeos	71	89	-
Mohan et al. (2005)	ASBBR	Lactato	27 a 80	35 a 78	-
Castro Neto (2015)	ASBR	Etanol	43 a 65	66 a 90	97,4 a 99,9 - Fe^{2+} 99,2 a 99,5 - Zn^{2+} 99,2 a 99,3 - Cu^{2+}
Vieira et al. (2016)	ASBR	Etanol	39 a 82	91 a 100	83,1 a 92,3 - Fe^{2+} 91,9 a 99,2 - Zn^{2+} 100 - Cu^{2+}
Das et al. (2016)	Batelada	Lactato	73 a 92	62 a 91	79,0 a 94,8 - Cd^{2+} 72,4 a 97 - Ni^{2+} 83,3 a 94,4 - Pb^{2+} 77,3 a 97,9 - Fe^{2+} 81,3 a 94,6 - Zn^{2+} 91,1 a 98,9 - Cu^{2+}

Fonte: Do autor.

5.2 ANÁLISE CINÉTICA

Ao final de cada fase de operação do ASBR, com exceção da fase V, foram realizados perfis temporais para avaliação do comportamento cinético da remoção de SO_4^{2-} . Os resultados obtidos para cada perfil estão mostrados na Figura 11.

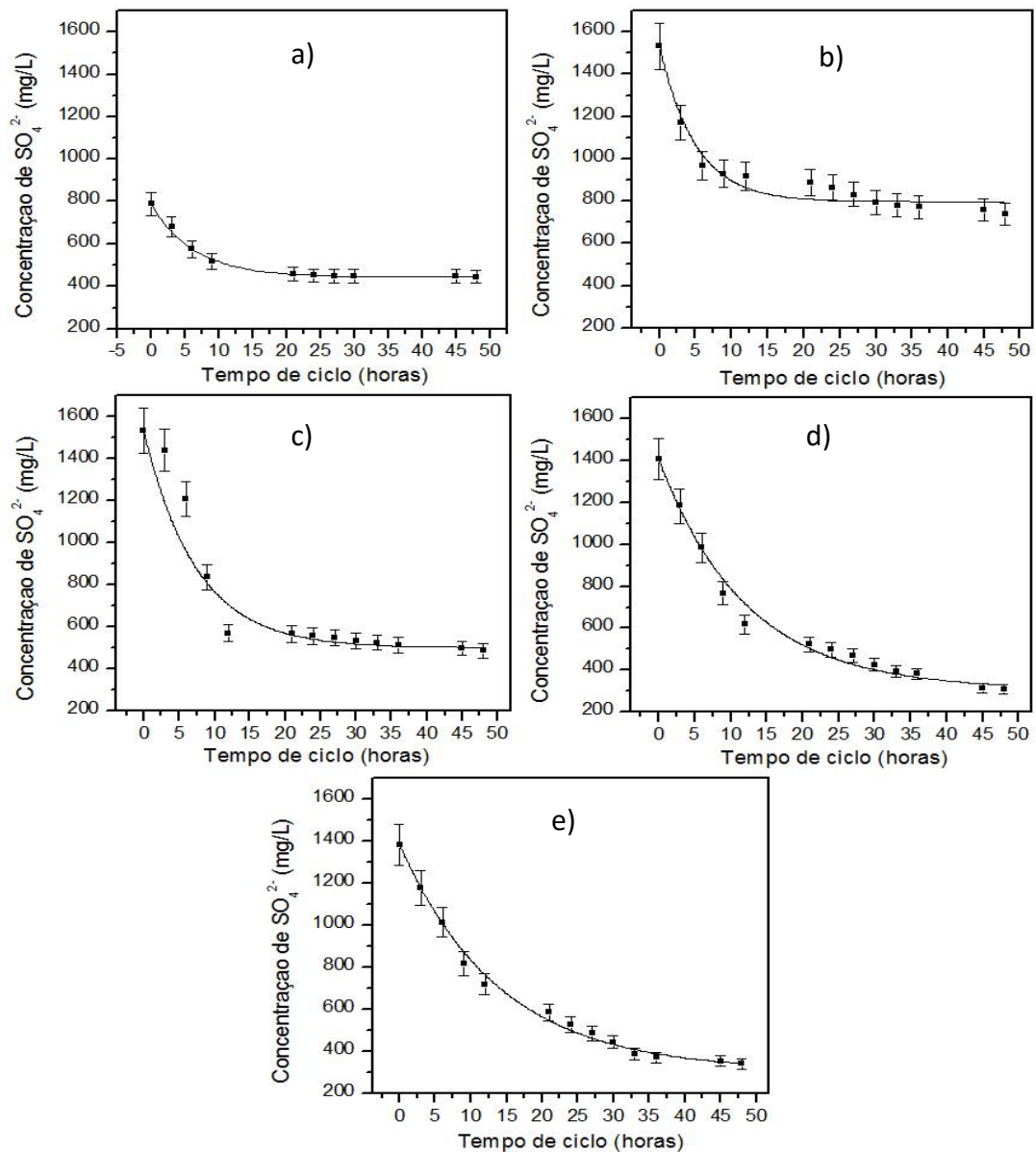


Figura 11 - Gráficos dos perfis temporais de SO_4^{2-} ao final das fases de a) adaptação, b) I, c) II, d) III e e) IV.

Notas: · ponto experimental

- modelo utilizado

Fonte: Do autor.

O ajuste cinético considerou cinética de consumo de ordem 1 para o sulfato, conforme descrito no item 4.5. A Tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos, as constantes cinéticas e os coeficientes de ajuste.

Tabela 10 - Cinética da remoção de sulfato - Parâmetros obtidos nos perfis temporais.

Perfil	S_0 (mg/L)	$S_{SR} \pm \sigma$ (mg/L)	$K^{ap} \pm \sigma$ (h ⁻¹)	R^2
Adaptação	788,74	444,69 ± 3,15	0,160 ± 0,008	0,993
I	1531,47	796,72± 15,96	0,200± 0,027	0,901
II	1531,63	499,38± 25,64	0,135± 0,021	0,879
III	1406,98	308,05± 19,97	0,082± 0,007	0,962
IV	1386,60	306,94± 16,05	0,072± 0,004	0,985

Fonte: Do autor.

Observando a Tabela 10, verifica-se que a concentração de sulfato residual S_{SR} gerada pelo software diminuiu no decorrer das fases, demonstrando além de um bom ajuste, que o sistema estava aumentando a eficiência na remoção de SO_4^{2-} .

Considerando o parâmetro K^{ap} como indicador da velocidade de reação, observa-se que a partir da adição dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , ou seja, a partir do perfil I, houve diminuição da velocidade de reação, que possivelmente pode ter sido decorrente da elevada concentração de metais adicionada no sistema.

Essa diminuição na velocidade de reação não prejudicou a remoção de SO_4^{2-} para o ciclo de 48 horas, que pode ser visualizado em todos os gráficos da Figura 11, já que a velocidade da reação se tornou estável após determinado tempo dentro do tempo de ciclo previsto. Além disso, de acordo com a Tabela 3, a remoção de SO_4^{2-} aumentou com o aumento da concentração de metais.

Pode-se notar que para cada perfil temporal das fases, houve um tempo característico para a estabilização da remoção de SO_4^{2-} . Utilizando como exemplo o perfil das fases III e IV (Figura 11 - d e 11 - e), observa-se que a estabilização da remoção ocorre próxima do final do tempo de ciclo (aproximadamente 45 horas), o que pode estar relacionado a elevada concentração de metais presente nestas fases e os menores valores de K^{ap} ,

ocasionados por um maior tempo necessário para remoção de SO_4^{2-} . Já para as fases de adaptação, I e II, observa-se que a estabilização ocorreu aproximadamente em 20, 30 e 33 horas, respectivamente, caracterizando valores maiores de K^{ap} , quando comparados com as fases III e IV.

A Tabela 11 apresenta comparação dos valores da constante cinética com os resultados disponíveis obtidos na literatura em modelos considerados de primeira ordem:

Tabela 11 - Cinética de redução do sulfato em comparação com a literatura.

Origem	Tempo de ciclo (horas)	Relação DQO/ SO_4^{2-}	Doador de elétrons	$K^{ap} \pm \sigma$ (h^{-1})	R^2
Adaptação		0,7		$0,160 \pm 0,008$	0,993
I		1,0		$0,200 \pm 0,027$	0,901
II	48	1,0	Etanol	$0,135 \pm 0,021$	0,879
III		1,0		$0,082 \pm 0,007$	0,962
IV		1,0		$0,072 \pm 0,004$	0,985
Ono et al. (2010)	48	1,50 1,64 1,77		Esgoto doméstico e etanol	0,0000 0,0092 0,0002
Castro Neto (2015)	24	1,1	Etanol	$0,124 \pm 0,012$	0,947
		1,1		$0,089 \pm 0,022$	0,875
	48	1,0		$0,102 \pm 0,010$	0,912
	48	1,1		$0,141 \pm 0,019$	0,953
Vieira et al. (2016)	48	1,0	Etanol	$0,22 \pm 0,04$	-
		1,0		$0,26 \pm 0,04$	
		1,0		$0,44 \pm 0,04$	

Fonte: Do autor.

Em comparação com os dados de Castro Neto (2015) em fase de operação semelhante, os valores para a constante cinética apresentaram determinada similaridade.

Ono et al. (2010) operaram um ASBBR tratando água residuária contendo sulfato em diferentes relações DQO/ SO_4^{2-} . Comparando os valores de K^{ap} pela Tabela 10, nota-se que os valores são inferiores ao encontrado no presente trabalho.

A justificativa para um menor valor K^{ap} pode estar relacionada pela água residuária utilizada no experimento pelos autores não apresentarem metais na composição, uma vez que a presença de metais desloca o

equilíbrio para a sua precipitação, conseqüentemente há um maior consumo de SO_4^{2-} , o que ocasiona maior velocidade da reação. Contudo, conforme justificado anteriormente, elevadas concentrações de metais podem diminuir a velocidade da reação.

A comparação da constante cinética é complexa devido às variações das condições experimentais, configuração do biorreator e características do inóculo, por esse motivo, ocorreram com trabalhos que apresentaram determinada similaridade com relação às fases operacionais, inóculo, relação DQO/ SO_4^{2-} , tempo de ciclo e doador de elétrons.

De modo geral a operação do reator foi estável em todas as fases de operação, demonstrando valor de pH efluente na faixa da neutralidade e elevadas remoções de SO_4^{2-} , DQO e dos metais (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Durante as seis fases do trabalho, o aumento da concentração dos metais não prejudicou o sistema, e de acordo com os cálculos explicitados houve seleção microbiana favorecendo a sulfetogênese.

6 CONCLUSÕES

Após os 392 dias de operação do ASBR tratando DAM sintética, realizando análises do afluente e efluente foi possível obter conclusões sobre as remoções e características do reator que são descritas a seguir:

- O objetivo do trabalho foi operar o reator com concentrações de DQO e SO_4^{2-} de 1500 mg/L. Durante o cumprimento das fases propostas (270 dias), estas concentrações iniciais não prejudicaram o sistema e as remoções de SO_4^{2-} e DQO ocorreram desde o início, apesar da elevada dispersão dos dados na fase de adaptação.
- A remoção de SO_4^{2-} apresentou tendência crescente (39,1% a 72,8%) à medida que foram adicionados maiores concentrações dos metais. Isto pode estar associado ao deslocamento de equilíbrio, conseqüentemente devido ao consumo dos metais na forma de sulfeto metálico precipitado.
- A elevada remoção de DQO inicial sugeriu uma grande diversidade microbiana e capacidade de adaptação às condições impostas, além de outras possíveis vias metabólicas além da sulfetogênese, como por exemplo, a fermentação.
- A remoção dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foi elevada desde o início do processo de adição refletindo a boa estabilidade operacional e o bom desempenho do reator.
- O sistema apresentou geração de alcalinidade desde a fase de adaptação que pode ser verificado pelo pH efluente.
- O ajuste cinético de ordem 1 para a remoção de sulfato mostrou-se representativo desde a fase de adaptação até a fase IV de operação do reator.
- Como sugestão de trabalhos futuros, a introdução de outros metais como Cd^{2+} e Mn^{2+} ao longo das fases, além dos metais já utilizados (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) pode caracterizar a capacidade do sistema em suportar metais pesados ou possível toxicidade que pode prejudicar o sistema. Pode-se também utilizar a biomassa imobilizada em material poroso, como espuma de poliuretano, assim como a utilização de outra fonte de carbono, como, por exemplo, lactato, a fim de comparar com os resultados obtidos do ASBR.

REFERÊNCIAS

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.

ALMEIDA, S. K. **Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN, Belo Horizonte, 2005.

ALVES, V. P. **Remoção de sulfeto em uma estação de tratamento de efluentes de níquel por oxidação úmida**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2006.

ANNACHHATRE, A. P.; LIAMLEAM, W. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 5, p. 452-463, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination for water and wastewater**. 22th ed. New York, 2012.

BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. In: TRINDADES, B. E.; BARBOSA FILHO, O. **Extração de ouro** - Princípios, tecnologias e meio ambiente. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2002. cap. 10, p. 243-266.

BUSSIERE, B.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, p. 1-16, 2007.

CAMARGO, E. F. M.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: Influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 267-275, 2002.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

CASTRO NETO, E. S. **Redução de sulfato e remoção de metais provenientes de drenagem ácida de mina**. 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Unifal-MG, Poços de Caldas, 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução Conama n° 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008.

Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

CUBAS, S. A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, A.D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Effects of solid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1411-1417, 2007.

DAS, G.; PAKSHIRAJAN, K.; KIRAN, M. G. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization. **Journal of Hazardous Materials**, in press, 2016.

DE LA ROSA, G. D.; PARSONS, J. G.; GARDEATORRESDEY, J. L.; PERALTAVIDEA, J. R. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. **Coordination Chemistry Review**, v. 249, p. 1797-1810, 2005.

FRIEDL, G. F.; FORESTI, E.; MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M. Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6642-6650, 2010.

GOVIND, P.; MADHURI, S. Heavy metals causing toxicity in animal and fishes. **Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17-23, 2014.

HABBEN, C. E.; DAGUE, R. R.; PIDAPARTI, S. R. Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 9-11, p. 2429-2432, 1992.

HIRASAWA, J. S.; SARTI, A.; DEL AQUILA, N. K.; VARESCHE, M. B. Application of molecular techniques to evaluate the methanogenic archaea and anaerobic bacteria in the presence of oxygen with different COD: Sulfate ratios in a UASB reactor. **Anaerobe**, v. 14, n. 4, p. 209-218, 2008.

JAFARIPOUR, A.; GHATAORA, G. S.; ROWSON, N. A. Utilisation of residue gas sludge (BOS sludge) for removal of heavy metal from acid mine drainage (AMD). **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p. 90-96, 2015.

JANSSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; DE KEIZER, A. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur - colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. **Colloids and Surfaces - Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, n. 1-2, p. 389-397, 1999.

JOHNSON, D. B.; NANCUCHEO, I. Removal of sulfate from extremely acidic mine waters using low pH sulfidogenic bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 222-226, 2014.

JOHNSON, D. B.; NANCUCHEO, I. Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. **Microbial Biotechnology**, v. 5, p. 34-44, 2012.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. V. Acide mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, v. 338, p.3-4, 2005.

KAKSONEN, A. H.; PUHAKKA, J. A. Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. **Engineering in Life Sciences**, v. 7, n. 6, p. 541-564, 2007.

KALAMDHAD, A. S.; JIWAN, S. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v. 1, n. 2, p. 15-21, out. 2011.

KOSCHORRECK, M. Microbial sulphate reduction at a low pH. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 64, p. 329-342, 2008.

LADEIRA, A. C. Q.; DUARTE, H. A.; MELLO, J. W. V. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Química Nova**, n. 8, p. 24-29, mai. 2014.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock biology of microorganisms**, 10th edition. Prentice Hall, 2002.

MISHRA, A.; GAUTAM, N.; SINGH, R. Heavy metals and living systems: an overview. **Indian Journal Pharmacology**, v. 43, n. 3, p. 246-253, 2011.

MOCKAITIS, G. **Redução de sulfato em biorreator operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa granulada com agitação mecânica e "Draft-tube"**. 2008. 349 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2008.

MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; PRASAD, K. K.; SARMA, P. N. Bioaugmentation on an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2849-2857, 2005.

MORPER, M.; FURST, P. Biological removal of heavy metals for printed circuit board and electroplating wastewaters in Metex process systems. **Linder Reports on Science and Tecnology**, v. 49, p. 40-42, 1991.

MUCHIE, M.; AKPOR, O. B. Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: processes and applications. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, 12, p. 1807-1817, 2010.

ODOM, J. M.; RIVERS SINGLETON, J. R. **The sulfate reducing bacteria: Contemporary perspectives**. New York: Springer-Verlag, 1993.

ONO, A.; SARTI, A.; POZZI, E.; FORESTI, E.; CHINALIA, F. A. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 164-170, 2010.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.

PEPPAS, A.; KOMNITSAS, K.; HALIKIA, I. Use of organic covers for acid mine drainage control. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 5, p. 563-574, 2000.

PINHO, S.C.; CUBAS, S.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. **Water Research**, v. 38, p. 4117-4124, 2004.

POSTGATE, J.R. **The sulphate-reducing bacteria**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1979.

RODRIGUEZ, R.P.; ZAIAT, M. Influence of carbon source and inoculum type on anaerobic biomass adhesion on polyurethane foam in reactors fed with acid mine drainage. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5060–5065, 2011.

SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1537-1541, 2011.

SIMAN, R.; BORGES, A. C.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; RATUSZNEI, S. M.; BORZANI W. Influence of organic loading on an anaerobic sequencing biofilm batch reactor (ASBBR) as a function of cycle period and wastewater concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 72, p. 241-247, 2004.

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

SILVA, A. J. **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas sequenciais**. 2005. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2005.

SILVA, A. J.; SARTI, A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. The treatment of sulfate-rich wastewater using an anaerobic sequencing batchbiofilm pilot-scale reactor. **Desalination**, v. 249, p. 241-246, 2009.

SPEECE, R.E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Tennessee: Archae Press - Nashville, 1996.

STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G.; POL, L. W. H.; LENS, P. N. L. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, n. 3, p. 213-224, 1998.

STAMS, A. J. M.; SÁNCHEZ-ANDREA, I.; SANZ, J. L.; BIJMANS, M. F. M. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 269, p. 98-109, 2014.

VIEIRA, B. F.; COUTO, P. T.; SANCINETTI, G. P.; KLEIN, B.; VAN ZYL, D.; RODRIGUEZ, R. P. The effect of acidic pH and presence of metals as parameters in establishing a sulfidogenic process in anaerobic reactor. **Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 1, p. 1-5, 2016.

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

VILLA-GOMEZ, D.K.; PAPÍRIO, S.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; FARGES, F.; NIKITENKO, S.; KRAMER, H.; LENS, P. N. L. Influence of sulfide concentration and macronutrients on the characteristics of metal precipitates relevant to metal recovery in bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 26-34, 2012.

VISSER, A.; JANSEN, A. J. H.; LETTINGA, G.; HULSHOFF, P. L. W.; LENS, P. N. L. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.

YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, v. 76, p. 167-179, 2010.

YANG, C. H.; BUISMAN, C. J. N.; VRIES, E.; DOPSON, M.; BIJMANS, M. F. M.; LENS, P. N. L. Sulfate reduction at pH 4.0 for treatment of process and wastewaters. **Biotechnology Progress**, v. 26, p. 1029-1037, 2010.

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

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E. External and internal mass transfer effects in an anaerobic fixed-bed reactor for wastewater treatment. **Process biochemistry**, v. 35, p. 943-949, 2000.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: A developing technology. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 1, p. 29-35, 2001.