

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

ELIAS SYMPHRONIO DE CASTRO NETO

**REDUÇÃO DO SULFATO E REMOÇÃO DE METAIS
PROVENIENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Poços de Caldas/MG
2015

ELIAS SYMPHRONIO DE CASTRO NETO

**REDUÇÃO DO SULFATO E REMOÇÃO DE METAIS
PROVENIENTES DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

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: Águas residuárias.

Orientadora: Profa. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti.

Poços de Caldas/MG
2015

C355r Castro Neto, Elias Symphronio de.

Redução do sulfato e remoção de metais provenientes de drenagem ácida de mina / Elias Symphronio de Castro Neto. – Poços de Caldas, 2015.

67 f. -

Orientadora: Giselle Patrícia Sancinetti.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Biorremediação. 2. Minas - Drenagem. 3. Minerais de sulfeto. I. Sancinetti, Giselle Patrícia. II. Título.

CDD: 622.5

ELIAS SYMPHRONIO DE CASTRO NETO

Redução do Sulfato e Remoção de Metais provenientes de Drenagem Ácida de Mina

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

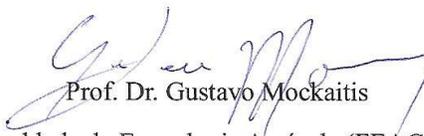
Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 28 de julho de 2015.



Prof. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - Unifal-MG



Prof. Dr. Gustavo Mockaitis

Instituição: Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP)



Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - Unifal-MG

AGRADECIMENTOS

Em uma longa jornada, como a realização do curso de mestrado, existem momentos de entusiasmo e também os de desânimo que demandam mais força e estrutura para superá-los. Assim, apareceram as pessoas que se destacaram pela contribuição decisiva para amenizar as dificuldades, ajudar a entender e indicar caminhos, promovendo o meu crescimento profissional e pessoal.

À minha orientadora que desde o início se mostrou disposta, sem vacilar, a enfrentar o desafio e que se transformou em peça fundamental para este desenvolvimento através de sua dedicação, suporte técnico e orientação, associado ao seu entusiasmo e capacidade de envolvimento das pessoas.

À minha colega Mirabelle Perossi Cunha com quem tive a satisfação de conviver durante todo o mestrado e de quem recebi muito apoio e ensinamentos de grande valia para a rotina laboratorial e para atingir os resultados conseguidos neste trabalho.

À minha esposa, que devido à proximidade foi penalizada pela ausência decorrente dos longos períodos dedicados aos estudos e trabalhos desenvolvidos neste período, resistiu bravamente, em nome de um crescimento profissional e pessoal visando conseguir um futuro melhor.

Agradeço ao CNPq pela provisão de recursos para pesquisa (Processo 490210/2012-0).

Assim, amplio os agradecimentos às demais pessoas que contribuíram e destaco o texto abaixo cuja autoria desconheço:

Chico Xavier costuma ter em cima de sua cama uma placa escrita: Isso também passa! Ele disse que era para quando estivesse passando por momentos ruins, se lembrar de que eles iriam embora, que iriam passar, e que ele estava vivendo isso por algum motivo. Também era para lembrá-lo de que, quando estivesse muito feliz, não deveria deixar tudo para trás e se deixar levar, pois esses momentos também iriam passar, e momentos difíceis viriam novamente! É exatamente disso que a vida é feita, de momentos!

Momentos, sendo bons ou não, para o nosso próprio aprendizado. Nada nessa vida é por acaso! Absolutamente nada! A vida nem sempre segue o nosso querer, mas ela é perfeita naquilo que tem que ser!

RESUMO

A procura por soluções que levem à remoção de sulfato em águas de drenagem ácida de mina (DAM) utilizando reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR) é uma necessidade que demanda pesquisa e desenvolvimento. A atividade mineradora, embora extremamente necessária, apresenta um viés fortemente negativo, decorrente da elevada quantidade de rejeito gerado no seu processo. O problema é potencializado quando o minério tratado é sulfetado e o seu rejeito, em contato com oxigênio e água, acarreta a formação de uma água residuária denominada drenagem ácida de mina (DAM), caracterizada por elevada acidez (baixo pH) e presença de metais e sulfato dissolvidos. Este processo é acelerado por bactérias existentes no próprio ambiente. Neste trabalho foi utilizada técnica de biorremediação para o tratamento da DAM na qual as bactérias redutoras de sulfato (BRS) através de seu metabolismo dissimilatório geram alcalinidade, aumentando o pH do meio, removem sulfato e precipitam metais existentes na solução através do sulfeto gerado no processo. Utilizou-se reator ASBR, operando com relação entre a demanda química de oxigênio (DQO) e SO_4^{2-} igual a 1,0 e usando etanol como fonte de carbono e doador de elétrons. Ao longo de mais de 200 dias de operação do reator ASBR, foi avaliada sua adaptação bem como a operação com concentração inicial de 1,0 e 1,5 g.L^{-1} e adição de Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , com ciclos de operação de 24 e 48 horas. O pH inicial foi mantido em 4,0 ao longo de toda a operação. As faixas de variação dos valores médios obtidos para os parâmetros analisados foram as seguintes: pH saída – 6,5 a 7,4; remoção SO_4^{2-} – 43 a 65 %; remoção de DQO – 66 a 90 %; concentração sulfeto – 3,7 a 56,6 mg.L^{-1} e as remoções de Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} acima de 99 %.

Palavras-chave: Biorremediação. Drenagem ácida de mina. Sulfato. Bactéria redutora de sulfato, Reator anaeróbio em batelada sequencial (ASBR).

ABSTRACT

The search for solutions to achieve sulfate removal from acid mine drainage (AMD) using anaerobic stirred batch reactor (ASBR) demands research and development. The mining industry, although extremely necessary to the human development, has a strongly negative characteristic due to the high quantity of residues generated in its process. The problem is emphasized when the processed ore is sulfide base and its residue, in contact with oxygen and water, produces a wastewater named acid mine drainage (AMD), characterized by high acidity (low pH) and the presence of dissolved heavy metals and sulfate. This process is catalyzed by bacteria existing in the environment. In this work was used a bioremediation technology to treat the AMD where the sulfate reducing bacteria (SRB) through their own dissimilatory metabolism are able to generate alkalinity, increasing the environmental pH, remove sulfate and settle existing metals in the solution due to the reaction with the sulfide generated in the process. In this work was used an ASBR operating with COD/SO₄²⁻ ratio equal to 1.0 and using ethanol as source of carbon and electron donor. Along more than 200 days of the ASBR operation, aspects such as adaptation and operation adding Fe²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ were evaluated operating with cycles of 24 and 48 hours. The initial pH was kept around 4.0 along all the experiment. The average value ranges achieved were: pH effluent – 6.5 to 7.4; SO₄²⁻ removal - 43 to 65 %; DQO removal – 66 to 90%; sulfide concentration – 3.7 to 56.6 mg.L⁻¹ and removal of Fe²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ were higher than 99 %.

Keywords: Bioremediation. Acid mine drainage. Sulfate. Sulfate reducing bacteria. Anaerobic sequencing batch reactor (ASBR).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVO	12
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA - DAM.....	13
3.2	BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO – BRS.....	16
3.3	TRATAMENTO BIOLÓGICO DA DAM.....	18
3.4	REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA.....	20
3.4.1	Agitação de líquidos	25
3.5	ESTUDOS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO DA DAM.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS – ASBR.....	32
4.2	DAM SINTÉTICA E INÓCULO.....	35
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4.4	DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA APARENTE DE PRIMEIRA ORDEM PARÂMETROS CINÉTICOS.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	RESULTADOS DA OPERAÇÃO DO ASBR.....	41
5.1.1	Avaliação do pH	42
5.1.2	Avaliação da remoção de SO₄²⁻	44
5.1.3	Avaliação estequiométrica	45

5.1.4 Avaliação da adição de metais.....	47
5.2 ANÁLISE CINÉTICA.....	52
6 CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICE.....	64

1 INTRODUÇÃO

Considerando como poluição todo dano ou alteração causado a uma condição originalmente pura, merece destaque o grande potencial poluidor decorrente dos diversos ramos da mineração ao processar, principalmente, minérios ricos em enxofre onde os sulfetos de ferro são os mais comuns, com destaque para a pirita (Fe_2S), o sulfeto mais abundante, que aparece associado a muitos metais de valor comercial que ocorrem como sulfeto.

Quando expostos a condições oxidantes, os minerais sulfetados oxidam na presença de água e oxigênio, acarretando a formação de uma solução denominada drenagem ácida de mina (DAM). Caracterizada pelo baixo pH e existência de SO_4^{2-} e metais dissolvidos, pode comprometer a qualidade da água em seu entorno e/ou ecossistemas aquáticos e corpos d'água que venham a ser atingidos. Ou seja, a DAM tem origem em processos químicos e biológicos naturais.

A geração de DAM geralmente, mas não exclusivamente, ocorre em rochas com agregados de sulfeto de ferro. Embora este processo ocorra naturalmente, a mineração pode acelerar a geração simplesmente através do aumento da quantidade de sulfeto exposta ao ar. Este processo ocorre naturalmente por meio de bactérias que auxiliam na decomposição dos sulfetos minerais existentes.

Cada mina é única em termos de seu potencial de geração de DAM e, portanto, a natureza e o tamanho dos riscos associados e a viabilidade das opções de mitigação são específicos para cada local. Não existem métodos padronizados para classificar, medir e reduzir os riscos associados à DAM. A mineração de certos metais, incluindo ouro, cobre e zinco está associada com problemas de DAM (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Fatores tais como pH, temperatura, presença de oxigênio e água e a presença de microrganismos influenciam na velocidade de geração de DAM.

A necessidade de disponibilizar água em quantidade e qualidade adequadas para o uso humano, bem como, com qualidade suficiente para que haja autodepuração, demanda a utilização de recursos para mitigar o impacto decorrente dos poluentes presentes na água.

O tratamento convencional da DAM consiste no processo químico de neutralização da acidez com reagentes alcalinos, o que acarreta geração de resíduos, cuja destinação adequada implica em expressivo gasto adicional.

A biorremediação pode ser uma tecnologia alternativa para o tratamento da DAM consistindo na utilização das bactérias redutoras de sulfato – BRS, que formam um grupo de microrganismos que utiliza o SO_4^{2-} comoceptor final de elétrons. Em sistemas anaeróbios, o SO_4^{2-} é reduzido na presença de um doador de elétrons, consumindo a acidez gerada no meio e produzindo sulfeto como produto final. O sulfeto produzido pode reagir com os metais dissolvidos na DAM, formando sulfetos metálicos que precipitam como sólidos insolúveis, podendo ser recuperados e reaproveitados. Assim, é possível a remoção de SO_4^{2-} , aumento do pH e, adicionalmente a recuperação dos metais.

O tratamento da DAM através de biorreatores utilizando bactérias redutoras de sulfato (BRS) necessita que haja uma seleção cuidadosa da fonte de carbono orgânico para assegurar um tratamento com desempenho e eficiência de longo prazo (NECULITA; ZAGURY, 2008).

A adaptação de tal sistema de tratamento demanda o entendimento do relacionamento existente entre os microrganismos, suas respostas às condições prevalentes no efluente, da cinética das reações de conversão dos substratos em produtos finais e o domínio do conjunto de reações químicas envolvendo os produtos finais do metabolismo microbiano e os componentes da DAM.

Para o tratamento biológico de DAM existem várias alternativas disponíveis de reatores e, neste trabalho foi considerada a opção de utilizar o reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais – ASBR. Este tipo de reator tem a vantagem de permitir que altas conversões possam ser obtidas, deixando o reagente no reator por longo período de tempo.

Assim, o tratamento biológico se apresenta como uma alternativa potencial e ambientalmente correta para mitigar o impacto decorrente da existência de elevados teores de SO_4^{2-} em águas residuárias.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi testar a remoção de sulfato em águas de drenagem ácida de mina (DAM) sintética, utilizando reator anaeróbio operado em batelada (ASBR), com biomassa granular, operando com relação entre a demanda química de oxigênio (DQO) e SO_4^{2-} igual a 1,0 e usando etanol como fonte de carbono e doador de elétrons.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Testar o desempenho do reator para operação com concentração de SO_4^{2-} de 1000 mg.L^{-1} e 1500 mg.L^{-1} ;
- b) Testar a remoção de metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} ;
- c) Testar o tempo de ciclo de operação de 24 e 48 horas;
- d) Obter parâmetros cinéticos aparentes de remoção do SO_4^{2-} .
- e) Verificar a influência da presença de metais (ferro, zinco e cobre) sobre a redução do sulfato e sobre a remoção dos próprios metais da fase líquida.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A literatura tem mostrado uma série de pesquisas relacionadas ao tratamento biológico, utilizando as bactérias redutoras de sulfato – BRS, para remoção de SO_4^{2-} de DAM, associado à utilização de reator em batelada, visto que este reator apresenta várias vantagens operacionais, quando comparado a outros reatores anaeróbios, tais como retenção de biomassa, controle eficiente da operação e por não precisar de separador de biomassa. São especialmente úteis em estudos para entendimento de vários aspectos fundamentais da degradação anaeróbia devido à viabilidade de sua instrumentação que permite um eficiente controle do processo (PINHO et al., 2004).

3.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA – DAM

A drenagem ácida de mina (DAM) se origina através de processos químicos e biológicos naturais que são catalisados pelas condições de armazenagem/empilhamento do grande volume de rejeito de minério sulfetado que fica exposto à água e ao oxigênio. Nesta exposição ocorre a oxidação dos minérios sulfetados, gerando sulfato dissolvido, com conseqüente formação de ácido sulfúrico, acarretando diminuição expressiva do pH da solução formada, dissolvendo sais e metais pesados. Estas características da solução formada comprometem a qualidade da água existente em seu entorno ou mesmo em cursos de água que possam ser atingidos, colocando em risco a vida aquática nos corpos receptores, além de inviabilizar o uso desta água para o abastecimento doméstico ou comercial e pode ter um longo efeito poluidor mesmo quando cessada a atividade mineradora no local (AKCIL; KOLDAS, 2006; RODRIGUEZ, 2010; VIEIRA, 2014).

Durante a formação da DAM, o oxigênio atmosférico oxida rapidamente a pirita, liberando grandes quantidades de ácido sulfúrico e íons de ferro (Fe^{3+}) que é precipitado como hidróxido férrico ou “*yellow boy*” de acordo com a equação (1) (ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2009).



Os sulfetos metálicos podem ser oxidados quimicamente de duas maneiras. A primeira que é o mecanismo via tiosulfato envolve a pirita (FeS_2), bisulfeto de molibdênio (MoS_2) e sulfeto de tungstênio (WS_2). Na segunda, os demais sulfetos metálicos são oxidados quimicamente pelo mecanismo de polissulfeto (VIEIRA, 2014).

A velocidade de geração da DAM é afetada por fatores tais como a presença de oxigênio, pH, temperatura, superfície de contato dos sulfetos metálicos, presença de microrganismos e também pela atividade química do Fe^{3+} , que em pH entre 2,3 e 3,5 precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e jarosita ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$), disponibilizando íons H^+ na fase líquida, contribuindo para o abaixamento do pH (AKCIL; KOLDAS, 2006).

O Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ dissolvidos representam um aumento tanto no sólido dissolvido total quanto na acidez da água que leva à diminuição do pH. Se o ambiente no entorno for suficientemente oxidante (dependente da concentração de O_2 , pH e atividade bacteriana), o íon ferroso (Fe^{2+}) se oxidará para íon férrico (Fe^{3+}). Em valores de pH entre 2,3 e 3,5, o íon férrico precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, reduzindo a concentração de Fe^{3+} solúvel em solução, enquanto simultaneamente diminui o pH.

Bactérias que ocorrem naturalmente podem acelerar a produção de DAM devido sua atuação na decomposição dos minerais sulfetados. Em geral, a ação da *Acidithiobacillus ferroxidans* tem envolvido a oxidação da pirita (Fe_2S); contudo, a bactéria pode acelerar a oxidação de sulfetos de antimônio, gálio, molibdênio, arsênio, cobre, cádmio, cobalto, níquel, chumbo e zinco. Para a bactéria crescer, as condições ambientais devem ser favoráveis. Por exemplo, a *Acidithiobacillus ferroxidans* é mais ativa em águas com pH menor que 3,2. Se

as condições não forem favoráveis, a influência bacteriana sobre a geração ácida será mínima (AKCIL; KOLDAS, 2006).

Ao lidar com processos biológicos, deve-se ter em mente a adequação das condições necessárias para o metabolismo microbiológico envolvido que consiste na soma de todos os processos químicos realizados pelos organismos vivos. Por sua vez, o metabolismo inclui o catabolismo que corresponde às reações que liberam energia para as atividades celulares, através da quebra de moléculas complexas em moléculas mais simples e, o anabolismo que são as reações que necessitam de energia para sintetizar moléculas complexas a partir de moléculas mais simples.

No processamento biológico do enxofre os microrganismos desempenham papéis fundamentais, catalisando reações tanto de oxidação como de redução de seus compostos. Essas reações incluem: (1) redução dissimilatória do sulfato – a redução de sulfato para sulfeto está ligada à conservação de energia e crescimento; (2) redução dissimilatória do enxofre – o acceptor de elétrons é o enxofre elementar; (3) redução assimilatória do sulfato – o sulfeto reduzido é assimilado na biomassa, proteínas, aminoácidos e cofatores pelas plantas, fungos e microrganismos; (4) mineralização dos compostos orgânicos com sulfeto de hidrogênio liberado; (5) oxidação do sulfeto por O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} ou Mn^{4+} como aceptores de elétrons pelas bactérias litotróficas e fototróficas, produzindo enxofre e subsequentemente sulfato (SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014).

Os microrganismos encontrados na DAM incluem tanto procariotos acidófilos como eucariotos. Somam-se às bem conhecidas acidófilas, as “acidófilas moderadas”, descobertas mais recentemente, ou seja, aquelas que vivem em águas de mina menos ácidas (pH 3 – 6) (HALLBERG et al., 2010).

Em relação à DAM, os fatores primários que determinam a sua taxa de geração são: pH, temperatura, % oxigênio da fase gasosa, concentração de oxigênio na fase aquosa, grau de saturação com água, atividade química do Fe^{3+} , área superficial do sulfeto metálico exposta, energia de ativação química

requerida para iniciar a geração ácida e, atividade bacteriana (AKCIL; KOLDAS, 2006).

3.2 BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO – BRS

A respiração anaeróbia é um processo que ocorre com um restrito grupo de bactérias que utiliza compostos inorgânicos como aceptores finais de elétrons, diferentes de O_2 , geralmente, substâncias oxidadas: nitratos, sulfatos e carbonatos. O metabolismo das BRS é de grande importância no processo de digestão anaeróbia, principalmente pelo seu produto final, o sulfeto de hidrogênio. A produção de sulfetos é um processo onde o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, durante a oxidação de compostos orgânicos. Os microorganismos do grupo de bactérias redutoras de sulfato têm em comum o metabolismo dissimilatório do sulfato (processo através do qual o sulfeto é excretado para o ambiente, ou seja, não é totalmente utilizado na síntese celular, sob condições de anaerobiose estrita) (CAO et al., 2009; CHERNICHARO, 1997; LUPTAKOVA; KUSNIEROVA, 2005; SÁNCHEZ-ANDREA et al., 2014; TANG; BASKARAN; NEMAT, 2009).

O tratamento da DAM pelas BRS é baseado na capacidade das mesmas de reduzir sulfatos para sulfeto de hidrogênio, que reage com metais para formar precipitados solúveis de metais bivalentes como sulfetos metálicos. O metabolismo das BRS também gera alcalinidade, que contribui para a neutralização da DAM (CAO et al., 2009; LUPTAKOVA; KUSNIEROVA, 2005).

A presença de sulfato numa água residuária provoca alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio, em virtude de uma competição por substrato, que se estabelece entre as bactérias redutoras de sulfato e os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos. A capacidade de utilizar acetato e hidrogênio torna as BRS competidoras por substratos comuns aos das metanogênicas. A magnitude dessa competição está relacionada a uma

série de aspectos, particularmente o pH e a relação DQO/SO₄²⁻ na água residuária. Com a redução de SO₄²⁻ ocorre formação de H₂S que é um composto inibidor para as arqueas metanogênicas. Na prática, os microrganismos produtores de metano têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4 (CHERNICHARO, 1997).

Os fatores ambientais que influenciam a competição microbiana são numerosos e intrinsecamente relacionados, por isso a descrição da competição entre arqueas metanogênicas e BRS dentro de um reator é complexa (SPEECE, 1996).

Portanto, um substrato ideal para a biorremediação de DAM precisa ter as seguintes características para suportar a atividade das BRS: prover os nutrientes necessários, capacidade de tamponamento e, fornecimento de longa duração de doador de elétrons (ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2009).

Em relação à temperatura, a faixa ótima para o crescimento das BRS é entre 30 e 35 °C, enquanto que o pH do meio tem um efeito significativo tanto sobre o crescimento das BRS como sobre a redução de sulfato, sendo sua faixa ótima de 7,0 – 7,5 (ZHANG; WANG, 2014).

De acordo com Chernicharo (1997) podem ser destacados dois grandes grupos de bactérias redutoras de sulfato (BRS), exemplificados a seguir:

- a) O grupo de espécies que oxidam seus substratos, de forma incompleta, até o acetato – *Desulfobulus sp.*, *Desulfomonas sp.*, a maioria das espécies do gênero *Desulfotomaculum*. Este grupo quando presente em um reator anaeróbio pode ser considerado acetoclástico não-fermentativo;
- b) O grupo de espécies capazes de oxidar completamente seus substratos orgânicos, incluindo acetato até gás carbônico – *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

Dependendo do pH o enxofre se apresenta em diversas formas: S²⁻, HS⁻ e H₂S dissolvido. A forma dissociada (Sulfeto de hidrogênio livre) é responsável pela toxicidade e inibição das bactérias. As arqueias metanogênicas são afetadas

por concentração de 150 mg.L⁻¹ enquanto em concentração de 1000 mg.L⁻¹ ocorre uma inibição de 50% nas sulfetogênicas. Um aspecto importante é a ocorrência da “proteção do sulfeto”. Ou seja, o sulfeto biogênico pode isolar as BRS do efeito tóxico dos metais, precipitando-os (UTGIKAR, 2002).

3.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO DA DAM

Quando se considera a biorremediação como um método de tratamento da DAM, destaca-se o fato de que ele usa microrganismos para remoção ou mitigação de poluentes em águas superficiais, subterrâneas ou solos. Dentre as alternativas para biorremediação da DAM está o processo anaeróbio de redução de sulfato.

A essência deste tratamento biológico é a utilização de BRS que têm importância econômica, ambiental e biotecnológica por tratar-se de um grupo diversificado de bactérias anaeróbias capazes de promover a redução do sulfato mediante a oxidação de substratos orgânicos ou H₂ em ambiente anaeróbio.

Na presença de SO₄²⁻, as bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas competem com as BRS pelo substrato disponível. O resultado desta competição é importante, pois ele determina como o sulfeto e o metano, produtos finais dos processos de mineralização anaeróbios, serão produzidos (POL, 1998).

O etanol é um bom substrato para as BRS, podendo ser usado como fonte de carbono e doador de elétrons, e adequado ao uso em larga escala. Porém, deve-se observar o percentual orgânico no efluente do reator, isto é, a quantidade não utilizada de doador de elétrons (KAKSONEN et al., 2003).

A redução biológica do sulfato é inibida por baixo pH, sulfeto de hidrogênio, elevadas concentrações de metais e alguns anions, ou seja, as concentrações iniciais dos metais podem agir como inibidores do processo (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007).

Os processos biológicos aplicados para a redução de sulfato no tratamento de águas residuárias provenientes de mineração se dividem em processos passivos e ativos. O tratamento ativo decorrente do uso de biorreatores opera com biomassa mais específica e permite minimizar a competição com outros grupos microbianos (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007; VIEIRA, 2014).

Um aspecto a ser considerado em relação à utilização de biomassa refere-se à distinção entre os conceitos de floculação e granulação. Ou seja, a biomassa floculada é um conglomerado de bactérias e outras partículas que apresentam uma estrutura fraca onde após decantação fica difícil, senão impossível, a detecção de flocos individuais. Por outro lado, em termos gerais, granulação é o processo através do qual bactérias, polímeros extracelulares e materiais inorgânicos são incorporados em partículas densas, peletizadas. A biomassa granular é um aglomerado de biomassa e outros materiais que têm uma estrutura e limites bem definidos, perceptíveis a olho nu. Os grânulos decantam como partículas discretas e muito mais rápido que as partículas floculadas (WIRTZ, 1994).

Os fatores ambientais que influenciam a competição microbiana são numerosos e intrinsecamente relacionados, por isso a descrição da competição entre arqueas metanogênicas e BRS dentro de um reator é complexa (SPEECE, 1996).

Kousi et al. (2011), utilizando reator em batelada para tratamento da DAM, mostraram que, devido a alcalinidade gerada, o pH final era sempre cerca de 7,5 mesmo com pH inicial de 3,0 – 3,5, isto é, o processo metabólico das BRS não era afetado negativamente, nem inibido, pelo baixo pH inicial e a sulfetogênese pode ocorrer com baixos valores iniciais de pH, confirmando a viabilidade e a eficiência do processo. A variação do pH provou que a cultura estava adaptada com sucesso para o doador de elétrons e para a presença de metais pesados.

A liberação de íons HCO_3^- decorrente da redução do sulfato, associado ao consumo de prótons eleva o pH, minimizando um dos aspectos negativos da DAM.

Em relação ao tratamento biológico, há o fato de que a maioria dos estudos sobre tratamento de águas residuárias contendo metais, usando biorreatores, tem sido conduzida com DAM sintética, contendo poucos metais, com o propósito de simplificação. Contudo, a DAM real contém um maior número de metais, o que torna o tratamento mais desafiador (SAHINKAYA et al., 2011).

Costa (2009), relata que pH menor que 5,5 não é adequado às BRS e, enfatiza que a redução biológica do sulfato é limitada pelo pH.

A aplicação da redução do SO_4^{2-} em combinação com técnicas de remoção de sulfeto e, em particular a oxidação parcial do sulfeto para enxofre elementar, pode ser usada para a remoção do sulfato existente em águas residuárias. Com o objetivo de conseguir uma redução completa do sulfato é necessária relação DQO/ SO_4^{2-} igual a 0,67 na água residuária. Se a relação for menor, tem que ser adicionada uma quantidade extra do doador de elétrons (por exemplo: metanol, etanol, H_2 ou gás sintético). A oxidação parcial do sulfeto para enxofre elementar necessita concentração de oxigênio dissolvido abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ no reator de oxidação do sulfeto (POL, 1998).

Considerando o contaminante sulfato, o tratamento biológico pode ser aplicado utilizando diferentes materiais orgânicos (dejetos suínos, resíduos de abatedouro, etc.) como inóculo do sistema, fontes que se destacam pela ampla disponibilidade e baixo custo, tornando este tratamento uma alternativa, ambientalmente adequada, para mitigar o impacto decorrente da existência de elevados teores de sulfato em águas residuárias.

3.4 REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA

Em seu trabalho, Wirtz (1994), considerou, àquela época, o reator ASBR como um dos mais recentes desenvolvimentos em tratamento anaeróbio. Ele foi desenvolvido por Richard R. Dague e estudantes graduados da Universidade do

Estado de Iowa, cuja patente US Nº 5.185.079 para o ASBR foi registrada em fevereiro de 1993.

A evolução dos processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias fez com que os mesmos fossem valorizados na década de 70 e assim, surgiram novas propostas relacionadas às concepções físicas das unidades de conversão biológica (SILVA, 2005).

O ASBR é um dos equipamentos utilizados para o tratamento da DAM que tem como uma de suas características, o fato do reagente permanecer no reator por um longo período de tempo o que permite conseguir elevadas taxas de conversão. Ou seja, quanto mais tempo o reagente permanecer no reator, mais ele será convertido a produto, até que o equilíbrio seja atingido ou até que o reagente seja totalmente consumido. Devido a sua operação em regime intermitente, possibilita controlar a duração do tempo de ciclo para que seja obtida a qualidade necessária do efluente tratado de modo que permita seu lançamento no corpo receptor, seguindo os padrões estabelecidos de emissão, associado ao fato de poder tratar efluentes gerados em operações intermitentes ou sazonais, diferentemente dos reatores contínuos. Porém, ele apresenta desvantagens, tais como altos custos de operação, variabilidade de produtos de batelada a batelada e dificuldade de produção em larga escala (FOGLER, 2012; ZAIAT et al., 2001).

A operação do ASBR é baseada na propriedade de floculação da biomassa, sob baixa relação entre substrato (F) e microrganismos (M), isto é, baixa relação F/M, o que favorece o desenvolvimento dos processos de conversão de matéria orgânica e separação das fases sólida e líquida num único sistema. A operação do ASBR consiste de três etapas: enchimento, ciclo de operação e descarga do reator. Associado a isto, o desempenho do ASBR é afetado pelos seguintes fatores: agitação, relação inicial entre substrato e biomassa (F/M), configuração geométrica do reator e estratégia de alimentação.

Na operação do ASBR alguns aspectos têm grande influência no resultado do tratamento. O aumento do tempo de alimentação resulta em baixa concentração de substrato dentro do reator, evitando sobrecarga orgânica

inicial. O tipo de agitação é importante durante o período de reação. A agitação mecânica e a recirculação do gás gerado no processo proporcionam a mistura da fase líquida com a biomassa, enquanto a recirculação do líquido aumenta o contato sólido-líquido. A etapa de decantação é dependente da biomassa autoimobilizada que teria boas características de decantação. O crescimento granular da biomassa é necessário para proporcionar elevada retenção celular no reator visto que isto melhora a separação do líquido da fase sólida. O tempo para que este processo ocorra seria escolhido de modo a conseguir um efluente clarificado e um aumento na concentração da biomassa granular no reator (SILVA, 2005; ZAIAT et al., 2001).

De acordo com Zaiat et al. (2001), as características do ASBR fazem com que ele seja adequado para aplicações que visam a reutilização de águas residuárias ou recuperação de compostos dissolvidos. O controle do reuso de águas residuárias é potencialmente mais adequado em ASBR do que em sistemas contínuos. Além disto, devido à facilidade de instrumentação e controle, esse reator pode ser empregado em pesquisas fundamentais com o objetivo de esclarecer alguns aspectos da degradação anaeróbia.

Speece (1996) relatou outra característica importante em relação a sistemas operando em batelada que apesar de demandarem maiores volumes de reação para a mesma eficiência de remoção comparada a sistemas contínuos, não requerem sistemas separados de decantação.

Outra vantagem de usar sistemas descontínuos é a maior eficiência do controle do processo, muito importante quando são envolvidos padrões de emissão restritivos e quando são necessários tempos mais longos de retenção de líquido (SIMAN et al., 2004).

A princípio, os projetos de processos aplicados para o tratamento metanogênico, também podem ser aplicados a águas residuárias contendo sulfato, observando que sejam tomadas medidas preventivas contra a corrosão e para remoção do H_2S do gás. A seleção do tipo do reator depende do objetivo do tratamento que pode ser tanto para a remoção da matéria orgânica ou do sulfato ou a remoção de ambos (POL, 1998).

A imobilização de biomassa anaeróbia em suportes inertes representou uma contribuição importante para melhorar o desempenho do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (ASBR), pois, eliminou a etapa de decantação e reduziu o tempo total do ciclo, assim, surgiu uma nova configuração de reator anaeróbio operado em batelada sequencial com biofilme (ASBBR) (ZAIAT et al. 2001; MIQUELETO et al. 2010).

O tratamento de água residuária com biofilme tem se mostra viável sob o aspecto econômico e, ambientalmente amigável quando comparado aos tratamentos químicos. O biofilme é uma fina camada de microorganismos aderidos a uma estrutura que pode ser usada para quebrar compostos indesejados na água residuária (LIU, H.; YU, T.; LIU, Y., 2015).

Sarti et al. (2010) estudaram em escala piloto (1,2 m³), um reator anaeróbio em batelada sequencial com biofilme (ASBBR), usando carvão mineral para fixação da biomassa, alimentado com água residuária rica em sulfato, sendo testado o aumento da concentração de sulfato. O etanol foi utilizado como a principal fonte orgânica e, a relação DQO/SO₄²⁻ foi testada para os valores de 1,8 e 1,5 para taxas de carregamento de sulfato de 0,65 – 1,90 kg SO₄²⁻/ciclo (ciclo de 48 horas) ou de 1,0 no experimento com 3,0 gSO₄²⁻.L⁻¹. Em todos os experimentos, a eficiência de remoção de sulfato foi de 99%. Também relataram valores de pH, no efluente, de 7,1 e 6,6, partindo de pH inicial entre 2,31 e 3,25 sem a presença de metais e com a adição de metais, respectivamente.

Utilizando reator em batelada (garrafas plásticas, anaeróbias de 150 mL mantidas a 30 °C com pH inicial de 5,5) e três resíduos orgânicos (dejetos de galinha, dejetos de gado e serragem de madeira) como fonte de carbono, foram atingidos elevados valores de eficiência para a redução de sulfato, 79,04% para resíduos de galinha, 64,78% para resíduos de gado e 50,27% para serragem. A redução de sulfato aumentou de 10,26% para 57,37% em 20 dias com o aumento da relação sólido-líquido de 1/100 para 10/100 g.mL⁻¹, o que indicava que a alta concentração de carbono orgânico promovia a redução de sulfato devido a boa atividade das BRS. Contudo, poderia haver problemas de poluição

relacionados à carga orgânica, devido à grande liberação de carbono proveniente do substrato orgânico e oxidação incompleta. O efluente do biorreator foi caracterizado com elevado valor de DQO ($3100 - 13800 \text{ mg.L}^{-1}$) e portanto, exigindo uma segunda etapa de tratamento com elevada capacidade de remoção de DQO (ZHANG; WANG, 2014).

Operando reator anaeróbio em bateladas sequenciais e, trabalhando com DAM sintética, inicialmente sem adição de metais, Vieira (2014) relata os seguintes resultados: pH inicial de $3,95 \pm 0,03$, pH final de $6,43 \pm 0,08$, remoção de sulfato de $52,2 \pm 3,0\%$ e remoção de DQO de $100 \pm 2,0\%$. Em etapa posterior, fazendo uso da adição de ferro e partindo de um pH inicial controlado em torno de 4,0, os resultados obtidos foram: pH final de $6,31 \pm 0,09$, remoção de sulfato de $56,7 \pm 2,7\%$ e remoção de ferro de $92,3 \pm 2,2\%$. A remoção da DQO manteve-se no mesmo patamar.

A recuperação de metais em biorreatores depende principalmente do tamanho das partículas formadas e no estudo considerado, a aglomeração foi o mecanismo mais relevante para o aumento do tamanho das partículas. Devido à rápida cinética de reação dos sulfetos metálicos, a nucleação predomina ao invés da cristalização e por isso, só são formadas pequenas partículas com baixas propriedades de decantação. Consequentemente, a aglomeração é o mecanismo predominante para obter maiores partículas durante a precipitação de sulfetos metálicos. O uso de biorreatores seria benéfico para promover a aglomeração de sulfetos metálicos devido à presença de substâncias que contribuem para este mecanismo (VILLA-GOMEZ et al., 2012).

A remoção de metais pesados usando processos anaeróbios tem sido foco de vários autores e é o bioprocessos mais estudado (MOCKAITIS et al., 2012).

A remoção de sulfato dissolvido em águas residuárias é um tema relativamente recente que necessita a realização de muito trabalho para avaliar novas opções de tratamento e os resultados decorrentes dos processos que orientam a redução biológica do sulfato pelas BRS, associadas aos valores de pH e composição de metais existentes na DAM (MOCKAITIS et al., 2010).

A falta de informações sobre reatores em batelada se torna mais evidente quando se consideram as investigações sobre reatores operados com alimentação em batelada, estabelecendo o efeito tempo de enchimento sobre a eficiência e estabilidade do processo. Além do mais, a operação com alimentação em batelada, melhora a flexibilidade operacional e minimiza a relação substrato para microrganismo (F/M) no início do ciclo. Isto pode reduzir a possibilidade de choque tóxico para os constituintes da água residuária e assim, evitar inibições eventuais na biomassa (MOCKAITIS et al., 2010).

3.4.1 Agitação de líquidos

Este trabalho foi proposto a partir de experimento anterior desenvolvido no laboratório de biotecnologia da Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas – MG, visando avaliar o desempenho do reator ASBR em condições operacionais diferentes daquelas utilizadas por Vieira (2014) e por isso, não fez parte do seu escopo discutir/ avaliar aspectos tais como projeto, relação diâmetro/ altura, materiais construtivos, sistema de agitação etc.

Contudo, devido à sua importância no projeto de reatores operados em batelada, foi incluído este tópico a título de informação sobre o tema agitação de líquidos.

Os agitadores ou misturadores são indicados para operações onde é necessário misturar, dissolver, dispersar, agitar ou promover reações homogêneas ou heterogêneas, envolvendo qualquer tipo de solução líquida, com ou sem a presença de sólidos. Estes equipamentos normalmente são dimensionados especificamente para cada caso, podendo ser fornecido com várias faixas de potencia, rotação, comprimento de haste e tipos e diâmetro de hélices, sendo estas configurações especificadas dependendo das características do produto agitado, tais como, densidade e viscosidade, além do fator tipo de agitação (homogeneização, dissolução, suspensão de sólidos, etc.)

que influenciam diretamente no dimensionamento do equipamento, sendo imprescindíveis estas informações para um bom e eficiente dimensionamento do equipamento (BOMAX DO BRASIL, 2015).

O desenvolvimento dos reatores é baseado somente em correlações empíricas e semiempíricas, demandando vários experimentos com altos custos envolvidos. Assim, através do desenvolvimento de técnicas de dinâmica dos fluidos computacionais (CFD) é possível obter padrão de escoamento sem incorrer em suposições sobre a geometria como nas correlações empíricas e, poder entender a razão que leva à diminuição do diâmetro das partículas com o aumento do espaço entre o fundo do reator e o impelidor. Assim, aspetos como tanque, agitador e motor, chicanas, encamisamento, alimentação, saída, relações geométricas entre os diversos componentes e números adimensionais que caracterizam diversos aspectos dos sistemas de agitação são considerados e incluídos no desenvolvimento do modelo (RIBEIRO, 2012).

Os líquidos são agitados visando uma série de objetivos. De acordo com Zaiat et al. (2001) o tipo de agitação é muito importante durante a etapa de reação. A agitação mecânica e recirculação do gás gerado no processo promovem a mistura entre a fase líquida e a biomassa. A recirculação do líquido aumenta o contato sólido-líquido.

Em geral os líquidos são agitados em tanques ou vasos, normalmente cilíndricos, com um eixo vertical, cujas proporções variam amplamente e, geralmente a parte inferior é arredondada, não plana, para eliminar cantos “vivos” ou regiões nas quais as correntes de fluido não penetrem. A profundidade de líquido é aproximadamente igual ao diâmetro do tanque. O impulsor cria um padrão de fluxo no sistema, causando a circulação do líquido através do recipiente e seu retorno ao agitador. Os impulsores são divididos em duas classes: aqueles que geram correntes paralelas ao eixo do impulsor (impulsor de fluxo axial) e aqueles que geram correntes na direção tangencial ou radial (impulsor de fluxo radial), ou seja:

- a) Propulsores – Impulsor de fluxo axial onde as lâminas cortam ou cisalham vigorosamente o líquido. Uma volta completa da hélice

moverá o líquido longitudinalmente a uma distância fixa dependendo do ângulo de inclinação das lâminas da hélice. A relação entre esta distância e o diâmetro do propulsor é conhecida como o passo (“pitch”) do propulsor. Um propulsor com um passo de 1,0 é denominado de passo quadrado. O propulsor mais comum é o tipo marinho (hélice) de três lâminas com passo quadrado;

- b) Pás – Consiste de pás planas girando em um eixo vertical;
- c) Turbinas – Parecem agitadores de pás, com lâminas curtas que giram em elevada velocidade em um eixo montado centralmente no reator. As lâminas podem ser retas, curvas, com passo ou vertical. O diâmetro do impulsor é menor que com pás, variando de 30 a 50% do diâmetro do reator.

A velocidade do fluido em qualquer ponto de um tanque tem três componentes, e o padrão total de fluxo no tanque depende da variação destas três componentes de ponto a ponto. A primeira componente é radial e age na direção perpendicular ao eixo do impulsor. A segunda componente é longitudinal e age na direção paralela ao eixo. A terceira componente é tangencial, ou rotacional, e age em uma direção tangente à trajetória radial em torno do eixo. No caso comum de um eixo vertical, as componentes radiais e tangenciais estão no plano horizontal e, a componente longitudinal é vertical.

Outro aspecto importante no projeto do sistema de agitação diz respeito a utilização de “draft tubes” cuja finalidade é controlar a direção e a velocidade do fluxo para a sucção do impulsor. Este dispositivo pode ser útil quando se deseja um elevado cisalhamento no próprio impulsor. “Draft tubes” para propulsores são montados em torno do impulsor e aqueles para turbinas são montados imediatamente acima do impulsor. Este dispositivo adiciona fricção ao fluido no sistema e, para uma dada energia fornecida, ele reduz a taxa de fluxo e por isso, não é usado a menos que seja necessário.

Ou seja, praticamente os aspectos considerados anteriormente, apresentados por McCabe (1993) devem ser considerados na fase de concepção do projeto do reator para que se consiga o melhor desempenho do mesmo.

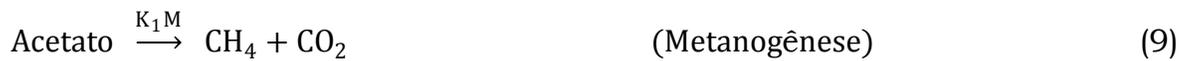
O impacto dessa velocidade de agitação pode ser avaliado baseado no trabalho de Omil et al. (1996) onde foi verificado que ao se trabalhar com velocidade ascendente menor que 6 m.h^{-1} o aumento da quantidade de biomassa e a altura do leito de lodo ocorriam em paralelo, acarretando um aumento da densidade do leito de biomassa de 15,92 para 28,21 gSSV.L^{-1} (SSV – Sólidos Suspensos Voláteis). Porém, ao trabalhar com velocidade de 6 m.h^{-1} , a altura do leito não foi afetada mas, diminuiu consideravelmente a quantidade de biomassa (cerca de 42 %), principalmente devido à perda de pequenas partículas, reduzindo a densidade para 18,93 gSSV.L^{-1} . Após reduzir a velocidade para valores abaixo de 6 m.h^{-1} houve aumento da altura do leito de biomassa e a densidade atingiu valores de 26,83 e 39,04 gSSV.L^{-1} nas etapas finais da operação.

Em resumo, conhecer o padrão do escoamento em função da geometria e parâmetros operacionais é essencial para o projeto e otimização de tanques agitados (RIBEIRO, 2012).

3.5 ESTUDOS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO DA DAM

Sarti et al. (2010) em trabalho, escala piloto ($1,2 \text{ m}^3$), em reator anaeróbio em batelada sequencial com biofilme (ASBBR), operando com relação DQO/ SO_4^{2-} de 1,8 e 1,5 para taxas de carregamento de 0,65 - 1,90 $\text{kg SO}_4^{2-}/$ ciclo de 48 horas ou, relação de 1,0 no teste com 3,0 $\text{g. SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ conseguiram remoção de SO_4^{2-} de 99% em todos os testes. Baseado neste trabalho, foi desenvolvido um modelo matemático simplificado envolvendo 5 (cinco) equações (8) – (12), apresentadas a seguir, que representam as principais vias metabólicas para acidogênese, metanogênese e sulfetogênese, na presença de etanol como fonte orgânica:





Foram propostas equações diferenciais para representar o modelo cinético de primeira ordem dessas rotas metabólicas baseadas em modelo matemático simplificado e essas equações diferenciais foram resolvidas aplicando o método de Runge-Kutta (4ª ordem). Os parâmetros cinéticos de primeira ordem foram obtidos minimizando as diferenças entre os dados teóricos e os experimentais (sulfato, etanol e ácido acético).

As constantes indicadas nas equações (8) – (12) representam:

- a) K_1S – constante cinética de primeira ordem que representa a redução de sulfato por microrganismos redutores de sulfato usando etanol (oxidação parcial) e gerando ácido acético e H_2S ;
- b) K_2S - constante cinética de primeira ordem que representa a redução de sulfato por microrganismos redutores de sulfato usando etanol (oxidação completa) e gerando CO_2 e H_2S ;
- c) K_3S - constante cinética de primeira ordem que representa a redução de sulfato por microrganismos redutores de sulfato usando ácido acético (oxidação completa) e gerando como produtos finais, CO_2 e H_2S ;
- d) K_1A - constante cinética de primeira ordem que representa a conversão de etanol para ácido acético e H_2 pelas bactérias acidogênicas;
- e) K_1M - constante cinética de primeira ordem que representa a conversão de ácido acético para CO_2 e CH_4 pelas arqueas metanogênicas.

Baseados neste modelo, Sarti et al. (2010) usaram os dados teóricos para ajustar os perfis experimentais de sulfato, etanol e ácido acético obtidos das condições operacionais no ASBBR (1,0, 2,0 e 3,0 g $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$). Os parâmetros

cinéticos obtidos neste modelo matemático poderiam prever as rotas metabólicas desenvolvidas pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas em várias concentrações de sulfato utilizadas. Se qualquer valor dos parâmetros cinéticos fosse igual a zero, a rota metabólica correspondente era desconsiderada. Neste trabalho, relataram eficiência de remoção de sulfato de aproximadamente 99%.

Em experimento para estudo da atividade da redução anaeróbia de sulfato por uma cultura mista de BRS isoladas de água produzida em reservatório de óleo, Bernardez et al. (2013), usando reator em batelada operado com água deionizada e meio de cultura enriquecido, avaliaram o efeito da concentração inicial de sulfato, 823, 1282 e 1790 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, sobre as cinéticas de redução anaeróbia do sulfato e geração de sulfeto. Os resultados indicaram que tanto a conversão do sulfato como a geração de sulfeto são ambos, processos de primeira ordem.

Os resultados para as constantes cinéticas para conversão do sulfato indicaram inibição com o aumento da concentração inicial do sulfato na solução. A constante cinética para a geração de sulfeto indica que esta reação é praticamente independente da concentração inicial de sulfato na solução. O teste cinético usando água do campo de óleo, com teor inicial de sulfeto de 228 mg.L⁻¹ e sulfato de 947 mg.L⁻¹ mostrou uma conversão de 50% em 528 horas. O modelo indicou que a conversão de sulfato é mais lenta para esta água do que quando se usou água deionizada, mas, a formação do sulfeto tem quase a mesma velocidade de conversão.

Outro enfoque relacionado à determinação dos parâmetros cinéticos foi apresentado por Villa-Gomez et al. (2012) onde os parâmetros cinéticos foram determinados através do monitoramento da redução da concentração do metal através do tempo. As constantes para as taxas de precipitação dos metais estudados foram determinadas para equações de primeira ordem e a modelagem da precipitação do metal foi realizada considerando equações através da plotagem do logaritmo da concentração versus tempo, representada pela Equação 13, ou seja,

$$\text{Log } M = \log M_0 - \frac{k t}{2,303} \quad (13)$$

onde M é a concentração de metal no instante “ t ”, M_0 é a concentração inicial do metal e k é a constante referente à diminuição da concentração do metal. Uma curva de $\log M$ versus t gera uma linha reta para as reações seguindo cinéticas de primeira ordem. $\log M_0$ indica a interseção do eixo Y e k é obtida a partir da inclinação, $k = 2,3 \times \text{inclinação}$. A reação do metal e sulfeto em experimentos em batelada foi quase instantânea em todos os experimentos, resultando na formação de uma solução marrom com diferentes intensidades, onde a mais intensa foi observada com a maior concentração de sulfeto adicionada. Observou que a diminuição da concentração de Zn^{2+} ocorre mais rapidamente que a de Cu^{2+} com o aumento da concentração de sulfeto.

Sahinkaya et al. (2011) ressaltaram que os dados obtidos por Kaksonen et al. (2004) em um reator de leito fluidizado (FBR) indicavam que a redução de sulfato não poderia seguir uma cinética de ordem zero porque a relação entre a taxa de redução do sulfato e o tempo de retenção hidráulica não era linear e que a taxa de redução do sulfato provavelmente depende de várias variáveis, tais como, concentrações de sulfato, etanol, sulfeto dissolvido e de biomassa, associado ao pH.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização deste projeto foi decorrente do trabalho desenvolvido por Vieira (2014), onde o reator anaeróbico em bateladas sequenciais (ASBR) foi utilizado para tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) e, além da utilização do equipamento existente foram realizadas melhorias no ciclo de operação e revisão da composição da DAM decorrentes das observações feitas no trabalho anterior. Ou seja, a composição da DAM neste trabalho difere do trabalho anterior por não utilizar NH_4Cl e NaH_2PO_4 .

Todo o desenvolvimento experimental realizado neste trabalho ocorreu no laboratório de biotecnologia anaeróbia da Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas – MG, utilizando reator anaeróbico, operado em bateladas sequenciais (ASBR).

4.1 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS – ASBR

Neste trabalho foi utilizado um reator em batelada confeccionado em acrílico com 7 l de volume total. A Figura 1 mostra o esquema do reator, com as principais dimensões. Para agitar o meio, foi utilizado impelidor do tipo hélice com três pás inclinadas contido em um sistema do tipo “draft tube” cujo objetivo era minimizar a destruição mecânica dos grânulos de biomassa decorrente do impacto devido à rotação da hélice (MOCKAITIS et al., 2010).

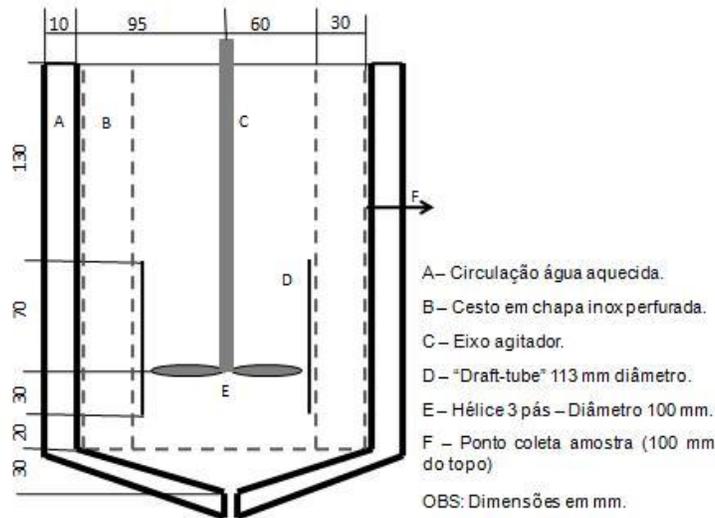


Figura 1- Aspectos construtivos do reator.
Fonte: Do autor.

O reator foi encamisado e permitiu que a temperatura fosse mantida em 30 ± 1 °C, durante todo o experimento, por meio de circulação de água proveniente de um banho-maria. O impelidor foi operado com velocidade de 50 rpm. A homogeneização foi avaliada por meio da medição da condutividade elétrica, utilizando uma solução concentrada (30 g.L^{-1}) de NaCl. Tal velocidade foi determinada com base nos testes de condutividade elétrica, apresentados na Figura 2, realizados de modo a estabelecer a rotação mais adequada para manter a agitação do meio, evitando rotações mais elevadas que poderiam provocar a destruição parcial e/ou total dos grânulos.

O volume útil de 7 litros do reator foi preenchido com 5,5 litros de DAM sintética, 1 litro de inóculo e 0,5 litros de volume equivalente ao cesto metálico utilizado. A Figura 3 ilustra a estrutura básica do reator.

Também, para 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, constituído por dois cilindros concêntricos com diâmetros internos de 120 e 189 mm, com fundo plano e perfurado que trabalhava apoiado no fundo do reator, mostrado na Figura 3C.

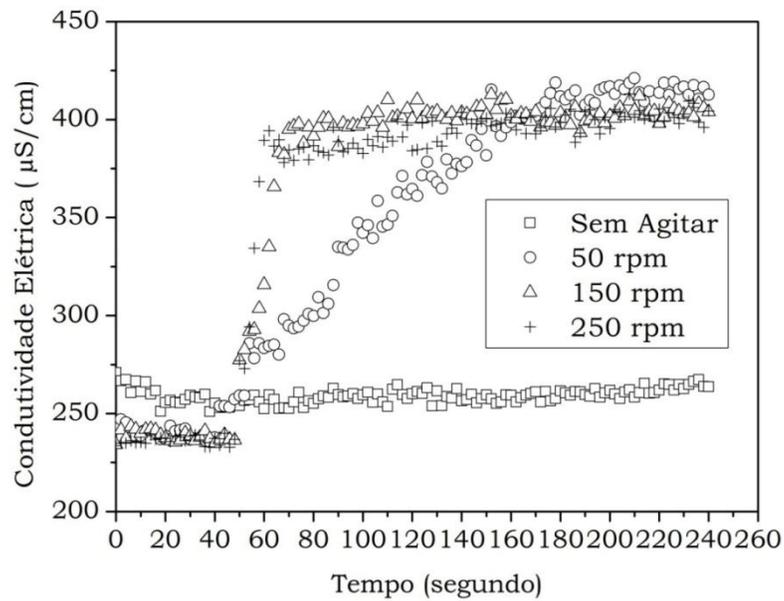


Figura 2 – Determinação velocidade agitação do reator. Agitação em rpm.

Fonte: Do autor.

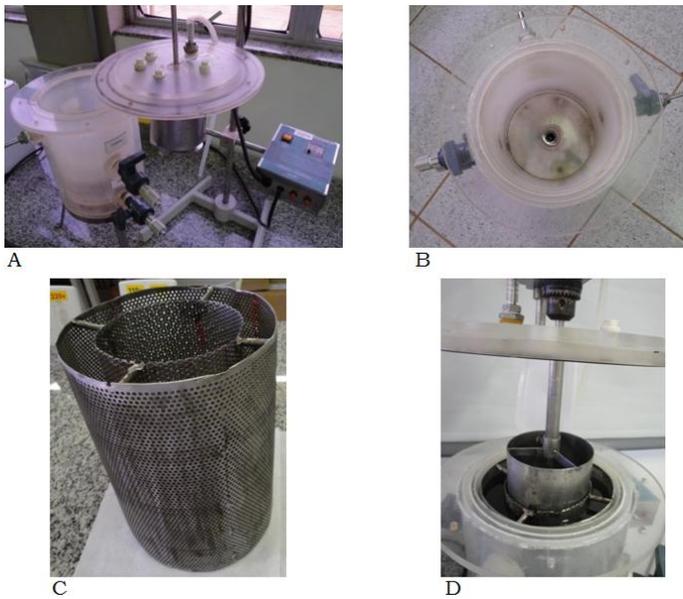


Figura 3 – Estrutura básica do reator:

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

Fonte: 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.

4.2 DAM SINTÉTICA E INÓCULO

O inóculo utilizado foi lodo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), aplicado ao tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves (Avicola Dacar, Tiête - SP -Brasil).

A composição da drenagem ácida sintética utilizada nas fases de execução deste trabalho está descrita na Tabela 1. Na fase I, o objetivo principal era a adaptação da biomassa, enquanto nas fases II, III e IV foram adicionados os metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Na fase V, tanto a concentração de DQO quanto a de SO_4^{2-} foram alteradas de 1000 mg.L^{-1} para 1500 mg.L^{-1} . Na fase VI, a diferença em relação à fase anterior foi a alteração do ciclo de operação de 24 para 48 horas.

Tabela 1 – Fases do projeto, composição da DAM sintética e ciclo de operação.

Fases	Etanol ml.L ⁻¹	MgSO ₄ ²⁻ .7H ₂ O mg.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ mg.L ⁻¹	FeSO ₄ .7H ₂ O mg.L ⁻¹	ZnCl ₂ mg.L ⁻¹	CuSO ₄ .5H ₂ O mg.L ⁻¹	DQO mg.L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹	Ciclo Horas
I	0,607	88	1420	17	15		1000	1000	24
II	0,607	88	1174	498	15		1000	1000	24
III	0,607	88	1174	498	42		1000	1000	24
IV	0,607	88	1163	498	42	19	1000	1000	24
V	0,911	88	1903	498	42	19	1500	1500	24
VI	0,911	88	1903	498	42	19	1500	1500	48

Fonte: Do autor.

O etanol foi escolhido como doador de elétrons e fonte de carbono e o sulfato de sódio foi usado como receptor de elétrons. A concentração de Fe^{2+} a partir da fase II foi 100 mg.L^{-1} . O Zn^{2+} foi adicionado nas fases III, IV, V e VI na concentração de 20 mg.L^{-1} e Cu^{2+} adicionado nas fases IV, V e VI na concentração de 5 mg.L^{-1} .

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As tarefas de preparação, homogeneização e correção do pH da DAM sintética eram realizadas fora do reator. Após conclusão destas atividades eram coletadas as amostras de entrada. A correção do pH da solução era realizada com $\text{HCl} - 1\text{M}$.

O ciclo operacional do reator foi dividido em três etapas:

- a) Enchimento – realizado manualmente e tinha duração de 1 minuto e trinta segundos;
- b) Ciclo de operação – Tempo decorrido entre o final do enchimento e o início da descarga do reator, utilizado 24 horas nas fases I a V e 48 horas na fase VI;
- c) Descarga - Após a retirada das amostras do efluente o agitador era desligado e o dreno inferior do reator era aberto, esvaziando o reator. Esta etapa durava 1 minuto e trinta segundos, mesma duração da etapa de enchimento.

Em nenhum momento, em todo o período de duração do trabalho experimental o reator foi aberto. O enchimento era realizado através de um orifício de $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro que possuía tampa removível, localizado na parte superior do reator.

A Tabela 2 mostra os principais aspectos e o tempo de duração de cada fase do experimento. O tempo de duração foi determinado em função do desempenho observado em cada fase.

Tabela 2 – Características da DAM e tempo de duração.

Fase	DQO	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	pH	Duração (d)
I	1000	1000				4,0	64
II	1000	1000	100			4,0	43
III	1000	1000	100	20		4,0	13
IV	1000	1000	100	20	5	4,0	23
V	1500	1500	100	20	5	4,0	40
VI	1500	1500	100	20	5	4,0	30

Fonte: Do autor.

Associado à operação do reator, a Tabela 3 mostra os valores considerados para sua operação.

Tabela 3 – Configuração operacional do reator.

Parâmetro	Valor aplicado/ Informação
Ciclo de Operação	24 horas
Velocidade agitador	50 rpm
pH - Sol Entrada	4,0
Análises Entrada	pH - DQO - Sulfato - Fe - Zn - Cu
Análises Saída	pH - DQO - Sulfato - Sulfeto - Fe - Zn - Cu
Concentração SO ₄ ²⁻	1000 e 1500 mg.L ⁻¹
Relação DQO/Sulfato	1,0
Volume reator	7,0 litros
Inóculo - 1L	Avícola Dacar - Tietê - SP

Fonte: Do autor.

O controle da drenagem ácida afluyente foi realizado através de análises das amostras coletadas antes de colocar a solução no reator. Em relação ao efluente as amostras para as análises eram coletadas antes da descarga do reator. Na fase I, as análises realizadas, tanto no afluyente como no efluente, foram pH, sulfato, sulfeto e, a partir da fase II, 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. Associados ao procedimento de análise, durante o período operacional, foram realizados perfis temporais no final de cada fase. Todas as análises realizadas seguiram os procedimentos indicados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), ressaltando que os ensaios de Zn^{2+} e Cu^{2+} foram realizados na EESC - Escola de Engenharia de São Carlos USP - Campus I - Laboratório de Saneamento utilizando o Standard Methods, SM 3111B, com equipamento de absorção atômica.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CINÉTICA APARENTE DE PRIMEIRA ORDEM

Neste trabalho, os dados obtidos experimentalmente, em cada perfil, relacionados à remoção de SO_4^{2-} e DQO foram analisados e ajustados a um modelo cinético de primeira ordem. A função empírica utilizada para o ajuste foi aplicada aos dados obtidos através da utilização do software Origin 8.

A equação (14) utilizada para os cálculos cinéticos tem sua origem, a partir do balanço de massa desenvolvido por Cubas et al. (2007):

$$S = S_R + (S_0 - S_R)e^{-K_1^{\text{ap}} \cdot t} \dots\dots\dots(14)$$

Na qual:

S – Concentração de substrato no volume líquido (mg.L^{-1});

S_0 – Concentração inicial do substrato, no reator, no instante $t = 0$. Valor experimental (mg.L^{-1});

S_R – Concentração residual de substrato, abaixo da qual a taxa de reação é “zero”. Valor ajustado (mg.L^{-1});

t – Tempo (h);

K_1^{ap} – Constante cinética aparente de primeira ordem (h^{-1}).

Em seu trabalho utilizando um reator anaeróbio em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, Cubas et al. (2007) relataram que em se tratando da determinação dos parâmetros cinéticos, o tempo necessário para atingir um desempenho adequado de tratamento é o principal parâmetro para a configuração e, o tempo de ciclo é principalmente dependente da cinética de degradação e os fluxos de transferências de massa. Contudo, o tempo necessário para a decantação da biomassa granular deve ser considerado e pode ser um fator determinante no tempo de ciclo total, que pode atingir elevados valores mesmo sob condições ótimas de cinética e transferência de massa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos, referentes às várias fases do projeto.

Para exposição dos resultados foi utilizada a ferramenta estatística Boxplot, mostrada na Figura 4, que permite uma avaliação comparativa dos valores obtidos nas seis fases, bem como, uma estimativa das variações que ocorreram em cada uma delas, considerando o parâmetro avaliado.

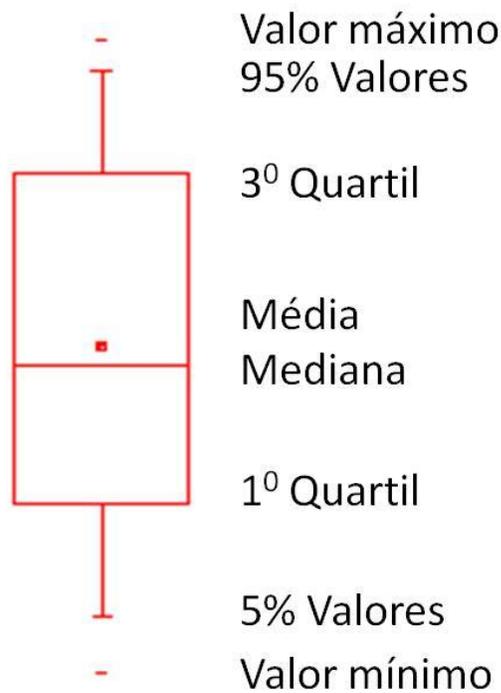


Figura 4 – Boxplot - principais informações

Fonte: Do autor.

No Apêndice A estão apresentados os gráficos com todos os valores obtidos experimentalmente para as variáveis analisadas.

5.1 RESULTADOS DA OPERAÇÃO DO ASBR

De modo resumido, a Tabela 4 mostra os principais resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4 – Resultados obtidos após operação do ASBR.

Fases	I	II	III	IV	V	VI
pH _{Afluente}	4,04 ± 0,10	3,96 ± 0,09	4,01 ± 0,04	3,95 ± 0,07	3,97 ± 0,10	4,05 ± 0,09
pH _{Effluente}	6,70 ± 0,29	6,64 ± 0,21	6,55 ± 0,17	6,59 ± 0,12	6,71 ± 0,20	7,39 ± 0,17
Remoção SO ₄ ²⁻ - %	43 ± 13	44 ± 6	51 ± 4	48 ± 4	56 ± 7	65 ± 3
Remoção DQO - %	90 ± 9	88 ± 8	82 ± 5	83 ± 3	66 ± 9	90 ± 4
Entrada SO ₄ ²⁻ - mg.L ⁻¹	1034 ± 132	1032 ± 80	1009 ± 47	1027 ± 68	1459 ± 187	1267 ± 74
Saída SO ₄ ²⁻ - mg.L ⁻¹	575 ± 121	579 ± 70	490 ± 30	531 ± 53	648 ± 128	441 ± 43
Entrada DQO - mg.L ⁻¹	1096 ± 337	1052 ± 61	1074 ± 41	1084 ± 38	1491 ± 145	1434 ± 52
Saída DQO - mg.L ⁻¹	127 ± 124	130 ± 83	192 ± 51	181 ± 26	502 ± 140	141 ± 61
DQO/SO ₄ ²⁻	1,1 ± 0,34	1,0 ± 0,11	1,1 ± 0,06	1,1 ± 0,08	1,0 ± 0,13	1,1 ± 0,08
Sulfeto saída - mg.L ⁻¹	27,8 ± 23,0	3,7 ± 7,6	6,9 ± 2,4	12,7 ± 4,3	42,1 ± 13,3	56,6 ± 24,9
Remoção Fe ²⁺ - %		97,4 ± 2,05	99,8 ± 0,21	99,9 ± 0,03	99,9 ± 0,14	99,5 ± 0,27
Remoção Zn ²⁺ - %			99,5 ± 0,39	99,2 ± 0,36	99,4 ± 0,06	
Remoção Cu ²⁺ - %				99,2 ± 0,31	99,3 ± 0,08	
Tempo de ciclo (hora)	24	24	24	24	24	48
Tempo Operação (dia)	64	44	14	24	41	31

Fonte: Do autor.

Na primeira fase o objetivo era observar a adaptação da biomassa às condições do meio; a partir da fase II até a fase V o objetivo era avaliar o impacto e capacidade de remoção dos metais, adicionados gradativamente e também o aumento das concentrações de DQO e SO₄²⁻ (Fase V). Na fase VI o objetivo adicional foi a avaliação do ciclo operacional de 48 horas.

5.1.1 Avaliação do pH

Baseado nos resultados de Vieira (2014) foi definido como parâmetro para este trabalho o valor do pH inicial igual a 4,0.

O pH foi considerado como indicador do metabolismo e adaptação microbiana às condições do meio.

Pela Tabela 4, verifica-se que os valores médios do pH afluyente em cada fase variaram entre 3,95 e 4,05. Se for considerado todo o período do experimento, o valor médio e o desvio padrão do pH afluyente foi de $4,0 \pm 0,097$. Este comportamento está ilustrado através da Figura 5, que mostra também o comportamento do pH efluente.

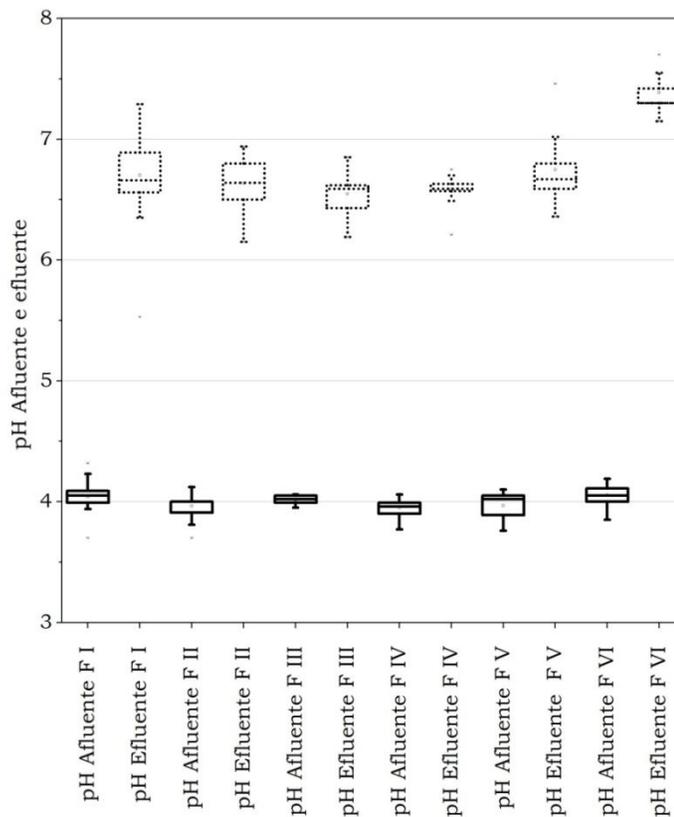


Figura 5 – Resultados do pH afluyente (Contínuo) e efluente (Pontilhado) nas fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

Assim, verifica-se que em todas as fases houve aumento do pH final, efluente, com valores médios acima de 6,5 e destaque para a fase VI onde o pH final atingiu valor médio próximo de 7,5, ressaltando que o pH influencia tanto a solubilidade de hidróxidos e carbonatos como a cinética da hidrólise e os processos de precipitação. De acordo com Speece (1996), o $\text{pH} < 5,5$ normalmente inibe as BRS, predominando a sulfetogênese, e aumenta a solubilidade do sulfeto metálico

Isto confirma que em consequência da redução de sulfato a sulfeto pelo metabolismo dissimilatório das BRS, houve geração de alcalinidade e como consequência, consumo da acidez. A importância do consumo de acidez está relacionada às condições adequadas para a precipitação de sulfetos metálicos. O gás sulfídrico (H_2S) atua como um ácido fraco e em $\text{pH} 6,5$ ocorre liberação de prótons (HS^-). Há expectativa de aumento da volatilização do sulfeto, em solução ácida, acarretando uma diminuição do potencial de formação dos sulfetos metálicos. Com pH de 6,5 a expectativa é que cerca de 50% das espécies se apresentem na forma de HS^- (KAKSONEN; PUHAKKA, 2007). Os autores consideram que este valor de pH seria compatível com as condições necessárias ao meio para a precipitação de metais como sulfetos ou hidróxidos, com destaque para Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . Estes autores também fazem referência a valores de pH usados e/ou recomendados para precipitação seletiva: $\text{Fe}^{2+} = 5 - 7$; $\text{Zn}^{2+} = 2 - 4,5$; $\text{Cu}^{2+} = 0 - 2$.

Kousi et al. (2011), utilizando reator de leito fixo, operando no modo de fluxo ascendente, com concentrações iniciais dos metais (Fe, Zn, Cu e Ni) em 200 mg.L^{-1} e concentração inicial de sulfato de 2130 mg.L^{-1} , concluíram que a variação de pH inicial 3,5 para pH final 7,5 provava a adaptação da cultura, com sucesso, à mudança de doador de elétrons (de lactato para etanol) bem como à variação nas concentrações dos metais de 200 para 100 mg.L^{-1} .

Os valores de pH final obtidos na faixa de 6,5 a 7,5, estão próximos ao valor de 7,1 encontrado por Sarti et al. (2010).

Mesmo com a observação de Costa et al. (2009) de que pH menor que 5,5 não é adequado para as BRS e que a redução biológica do sulfato é limitada

pelo pH, não foi observado qualquer indício de problema durante este trabalho utilizando pH inicial de 4,0.

5.1.2 Avaliação da remoção de SO_4^{2-}

Em decorrência dos bons resultados obtidos no trabalho de Vieira (2014) que trabalhou com 500 mg.L^{-1} , neste trabalho, a concentração inicial de SO_4^{2-} foi definida como 1000 mg.L^{-1} e, a partir da fase V, esta concentração foi aumentada para 1500 mg.L^{-1} .

Considerando como principal objetivo a avaliação da remoção de SO_4^{2-} da água residuária, este trabalho obteve resultados crescentes de remoção ao longo das fases, variando de 43 a 65%. Na Figura 6 estão apresentados os resultados referentes a cada uma das fases.

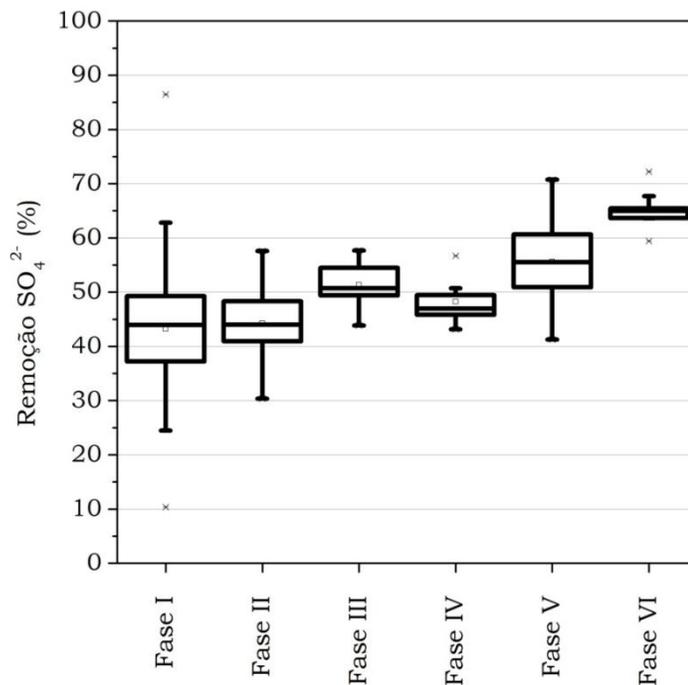


Figura 6 – Resultados remoção de SO_4^{2-} nas fases de operação do ASBR.

Fonte: Do autor.

A Figura 6 mostra comportamento ascendente da taxa de remoção do SO_4^{2-} à medida que são adicionados os metais, com pequena oscilação na fase IV, cuja possível causa pode ter sido o impacto causado pela adição de Cu^{2+} associado ao período de duração da fase, 23 dias, não ter sido suficiente para completa adaptação da biomassa.

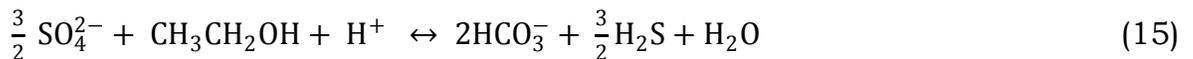
A redução de sulfato melhorou à medida que o número de elétrons disponíveis foi aumentado (aumento da concentração de DQO nas fases V e VI).

Merece destaque o resultado de remoção do SO_4^{2-} , bem como, a redução da dispersão dos resultados obtidos na Fase VI. Este aumento da remoção pode ser considerado como decorrente do aumento do ciclo operacional de 24 para 48 horas.

Vieira, (2014) em seu trabalho com reator anaeróbio operado em batelada (ASBR), com ciclo de 48 horas e concentração de SO_4^{2-} de 500 mg.L^{-1} observou a mesma tendência de aumento da remoção de SO_4^{2-} , à medida que foram adicionados os metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente.

5.1.3 Avaliação estequiométrica

Para permitir um melhor entendimento do comportamento e da relação entre o SO_4^{2-} reduzido, o H_2S gerado e a remoção dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foram consideradas as Equações (15) e (16) apresentadas a seguir.



A Equação 15 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 16 relaciona a quantidade de H₂S 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 H₂S existente no meio. A partir desta equação, verificou-se que para precipitar 1 grama de cada um dos metais: Fe²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺, são necessários 0,61, 0,52 e 0,53 g de H₂S, respectivamente.

Considerando a Tabela 5 e como exemplo a fase V, que trabalhou com os três metais adicionados, verifica-se que a partir da concentração inicial de 1500 mg.L⁻¹ de SO₄²⁻ houve uma remoção de 56% e assim, nos 5,5 litros de DAM sintética havia disponibilidade de 4620 mg de SO₄²⁻ significando uma capacidade de geração de 1636 mg de H₂S. Considerando as concentrações dos três metais, o sulfeto necessário para que houvesse a precipitação total seria de 407,3 mg. Assim, com uma capacidade de geração de 1636 mg H₂S e utilizando somente 407,3 mg H₂S 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 V, o valor médio obtido na medição de H₂S foi de 42,1 mg.L⁻¹ ou, 231,6 mg total, ratificando que o sistema trabalhou com excesso de H₂S. O raciocínio aplicado para as demais fases mostra similaridade dos resultados.

Tabela 5 – Avaliação estequiométrica: Redução SO₄²⁻ x Geração H₂S x Remoção metais.

Fase	SO ₄ ²⁻		Disponível Total (mg)	Capac Geração H ₂ S (mg)	Concentração metal			H ₂ S para Sulfeto Metálico (mg)				H ₂ S Liberado (mg)	
	Inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)			Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Zn ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Cu ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Total		
I	1000	43	430	2365	838								838
II	1000	44	440	2420	857	100			335,5			335,5	522
III	1000	51	510	2805	993	100	20		335,5	57,2		392,7	601
IV	1000	48	480	2640	935	100	20	5	335,5	57,2	14,6	407,3	528
V	1500	56	840	4620	1636	100	20	5	335,5	57,2	14,6	407,3	1229
VI	1500	65	975	5363	1899	100	20	5	335,5	57,2	14,6	407,3	1492

Fonte: Do autor.

5.1.4 Avaliação da adição de metais

A interação de metais pesados e culturas de BRS é complexa e apresenta impactos de toxicidade e/ou inibição do metabolismo. Porém, os íons de sulfeto dissolvidos no biorreator fornecem uma proteção contra os efeitos tóxico/inibidor dos metais reduzindo suas concentrações através da precipitação do sulfeto. Contudo, o sulfeto metálico precisa ser removido do reator para proteger as BRS de seu impacto inibitório.

Neste trabalho, a partir da fase II, os metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foram adicionados, nesta ordem, à DAM sintética com o objetivo de avaliar a precipitação destes metais pelo sulfeto gerado na redução do sulfato. Observa-se que mesmo com a presença destes metais a redução do sulfato gerou alcalinidade, mantendo o pH em valores acima de 6,5.

A Tabela 6 mostra os resultados relativos à remoção dos metais, geração de sulfeto e a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$, que foi mantida ao longo de todo o desenvolvimento experimental próxima a 1,0.

Tabela 6 – Resultados geração sulfeto e remoção metais durante a operação do ASBR.

Fases	I	II	III	IV	V	VI
Sulfeto saída - mg.L^{-1}	$27,8 \pm 23,0$	$3,7 \pm 7,6$	$6,9 \pm 2,4$	$12,7 \pm 4,3$	$42,1 \pm 13,3$	$56,6 \pm 24,9$
Remoção Fe^{2+} - %		$97,4 \pm 2,05$	$99,8 \pm 0,21$	$99,9 \pm 0,03$	$99,9 \pm 0,14$	$99,5 \pm 0,27$
Remoção Zn^{2+} - %			$99,5 \pm 0,39$	$99,2 \pm 0,36$	$99,4 \pm 0,06$	
Remoção Cu^{2+} - %				$99,2 \pm 0,31$	$99,3 \pm 0,08$	
$\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$	$1,1 \pm 0,34$	$1,0 \pm 0,11$	$1,1 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,08$	$1,0 \pm 0,13$	$1,1 \pm 0,08$
Tempo de ciclo (hora)	24	24	24	24	24	48
Tempo Operação (dia)	64	44	14	24	41	31

Fonte: Do autor.

A remoção dos metais está associada ao sulfeto gerado, ou seja, sua concentração é indicativa da capacidade do meio de precipitar os metais. A Figura 7 mostra o comportamento da concentração de sulfeto ao longo da operação do ASBR.

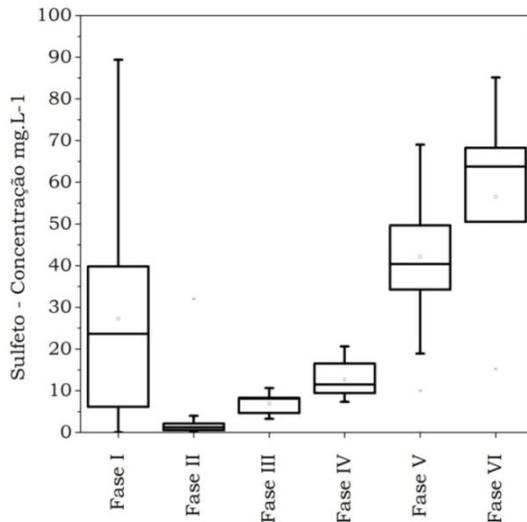


Figura 7 – Concentração de sulfeto no efluente.
Fonte: Do autor.

A Figura 7 mostra que ao se iniciar a adição de metais, na fase II, houve redução da concentração de sulfeto no efluente e, possivelmente, devido à adaptação gradual da biomassa aos novos elementos, houve um aumento acentuado da concentração de sulfeto, principalmente na fase VI.

Este aumento gradual da concentração de sulfeto pode ser considerado como um indicativo de que o sistema tinha uma capacidade adicional para remover maior quantidade de metal em relação à quantidade que foi utilizada. Isto também sugere que as concentrações utilizadas não estão próximas dos limites de toxicidade citados na literatura.

As Figuras 8 a 10 que representam as remoções dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , tiveram suas escalas de remoção indicando valor de 110% com a finalidade única de tornar mais didática a apresentação destes resultados.

A remoção do Fe^{2+} desde o início teve um valor elevado, acima de 90% e atingiu valores da ordem de 99,9%, como mostrado na Figura 8.

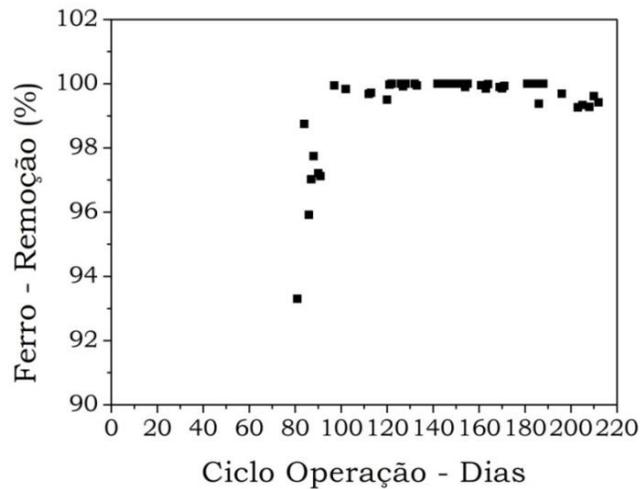


Figura 8 – Taxa de remoção do Fe^{2+} durante a operação do ASBR.
Fonte: Do autor.

O elevado nível de remoção mostrado pelo sistema levou a uma concentração muito baixa ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$) de ferro no efluente. De modo semelhante, Sahinkaya et al (2011), utilizando reator de leito fluidizado, relataram resultados de remoção de Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} acima de 99,9%, partindo de concentrações iniciais de 435 mg.L^{-1} , $6,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e 49 mg.L^{-1} , respectivamente, com tempo de retenção hidráulica de 24 horas.

Similar ao Fe^{2+} , desde o início, a remoção do Zn^{2+} apresentou valor acima de 98%, na ordem de 99,9%, como mostrado na Figura 9.

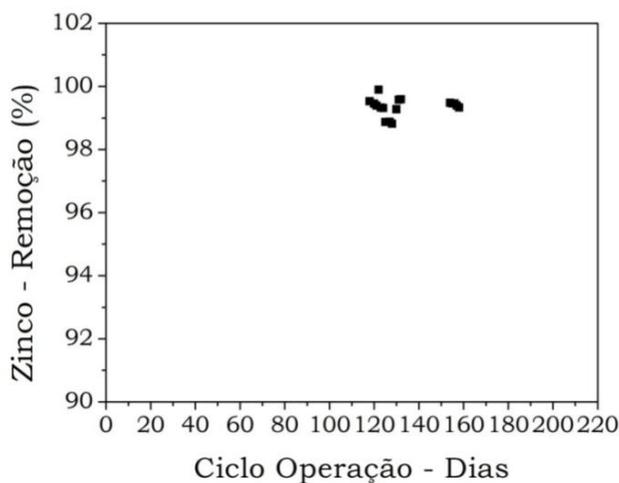


Figura 9 – Remoção do Zn^{2+} durante a operação do ASBR
Fonte: Do autor.

Villa-Gomez et al. (2012) em seu trabalho mostraram que a precipitação do zinco ocorreu em duas etapas: primeiro, uma rápida queda linear durante as 3 primeiras horas, seguida por uma remoção mais lenta na segunda etapa. Os autores, partindo de uma concentração inicial de zinco de 10 mg.L^{-1} , após 3 horas, observaram que a concentração do zinco foi reduzida para 2, 1 e 0 mg Zn.L^{-1} , operando com a concentração de sulfeto igual a 20, 40 e 80 mg.L^{-1} , respectivamente.

Também, desde o início de sua adição, a remoção do Cu^{2+} teve um valor elevado, acima de 98%, como mostrado na Figura 10.

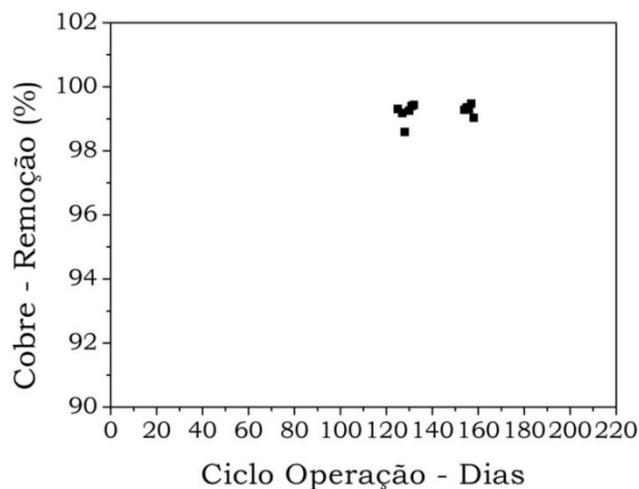


Figura 10 – Remoção do Cu^{2+} durante a operação do ASBR.
Fonte: Do autor.

Este resultado obtido para remoção de Cu^{2+} está de acordo com os valores obtidos por Vieira (2014) que relatou remoção de Cu^{2+} com média próxima de 100 %.

Por outro lado, para a remoção de Cu^{2+} Xingyu et al. (2013) relataram valor de 61%, operando UASB sulfetogênico, utilizando baixo pH na alimentação.

Utgikar (2002) apresentou que o cobre é mais tóxico que o zinco e assim, uma exposição ao cobre resulta em maior mortalidade entre as BRS.

Em trabalho com reator anaeróbio de fluxo ascendente de leito múltiplo, Bai et al. (2013) conseguiram efluente com pH de 6,2, a partir do afluente com

pH de 2,75 e elevadas concentrações de sulfato (500 a 3000 mg.L⁻¹) e metais pesados (Fe²⁺ = 55 – 330 mg.L⁻¹; Zn²⁺ = 15 - 90 mg.L⁻¹; Cu²⁺ = 20 – 120 mg.L⁻¹). Mesmo utilizando adição de Fe⁰ para aumentar a atividade das BRS, conseguiram remoções de 61% do sulfato, 99% do cobre e 86% do ferro.

Villa-Gomez et al. (2012) em seu trabalho destacaram que a precipitação do cobre foi tão rápida que o modelo cinético considerado não pode ser aplicado aos dados obtidos.

Em seu trabalho, Castillo et al. (2012) testaram a tolerância das BRS à presença do zinco. As BRS resistiram por mais de 40 dias em meio rico em sulfato e concentração de zinco de 260 mg.L⁻¹ com eficiente remoção de sulfato, ou seja, a concentração de sulfato na solução para todo experimento decresceu do teor inicial de 2155 mg.L⁻¹ para valores abaixo do limite de detecção.

A cinética de diminuição e mecanismos de remoção em um reator para redução de sulfato depende fortemente da concentração de sulfeto, enquanto o crescimento e decantação dos precipitados para potencial recuperação estão mais associados com aglomeração. As taxas de remoção dos metais quando aplicado sulfeto, seguiram as mesmas ordens de precipitação de acordo com a solubilidade dos sulfetos metálicos produzidos, isto é, sulfetos menos solúveis precipitavam primeiro (VILLA-GOMEZ et al., 2012).

Observando o comportamento da concentração de sulfeto, indicado na Figura 7 e os resultados obtidos relacionados à remoção dos metais, pode-se considerar que este conjunto de informações sugere que o ASBR utilizado teria capacidade para remover uma quantidade de metal superior àquela que foi utilizada.

A remoção de metais, de acordo com Zhang e Wang (2014) também ocorre através de outros mecanismos tais como absorção e/ou adsorção ao substrato ou a qualquer fase mineral sólida presente no meio ou precipitado durante o tratamento.

5.2 ANÁLISE CINÉTICA

Ao longo deste experimento foram realizados 4 (quatro) perfis temporais com a finalidade de acompanhar a remoção de sulfato e DQO em cada uma das fases consideradas.

As principais características relacionadas à operação do reator em cada um dos perfis realizados neste trabalho estão relacionadas a seguir:

- a) Perfil 1 – Corresponde à fase I. Operação sem adição de metais, período de adaptação da biomassa;
- b) Perfil 2 – Corresponde à fase IV. Operação do reator com concentrações de DQO e SO_4^{2-} iguais a 1000 mg.L^{-1} , ciclo de 24 horas e adição dos três metais: Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .
- c) Perfil 3 - Corresponde à fase V. Operação do reator com concentrações de DQO e SO_4^{2-} iguais a 1500 mg.L^{-1} , ciclo de 24 horas e a adição dos três metais: Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .
- d) Perfil 4 - Corresponde à fase VI. Operação do reator com concentrações de DQO e SO_4^{2-} iguais a 1500 mg.L^{-1} , ciclo de 48 horas e a adição dos três metais: Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Os resultados obtidos em cada um dos perfis, referentes às fases I, IV, V e VI deste experimento, estão mostrados nas Figuras 11 e 12, onde as barras verticais nos diversos pontos correspondem ao erro padrão do teste, ou seja, 10%.

Para realização dos ajustes, foi considerado o valor inicial da concentração de SO_4^{2-} e DQO como ponto fixo e o valor final apresentado foi decorrente do ajuste.

Em virtude dos perfis terem sido realizados após período de adaptação, não foi observada fase “lag”. Para o ajuste cinético foi considerada cinética de consumo de ordem 1 para o sulfato e DQO, conforme descrito no item 4.4.

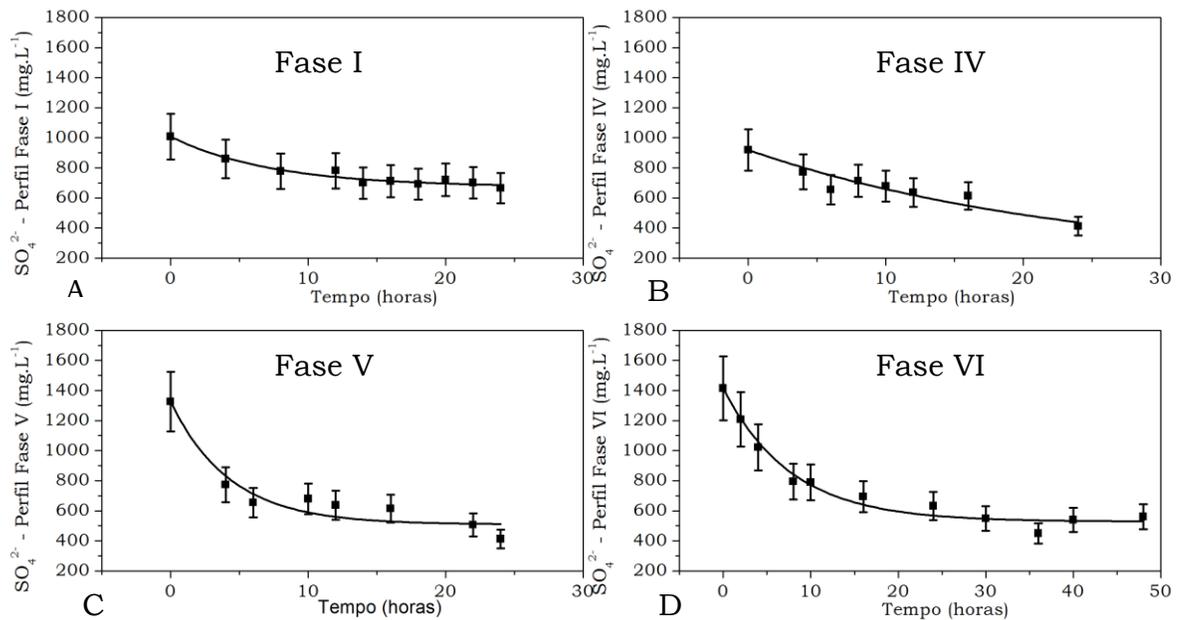


Figura 11 – Remoção do SO_4^{2-} durante realização de perfil temporal.

- A) Variação concentração SO_4^{2-} durante perfil fase I;
- B) Variação concentração SO_4^{2-} durante perfil fase IV;
- C) Variação concentração SO_4^{2-} durante perfil fase V;
- D) Variação concentração SO_4^{2-} durante perfil fase VI.

Fonte: Do autor.

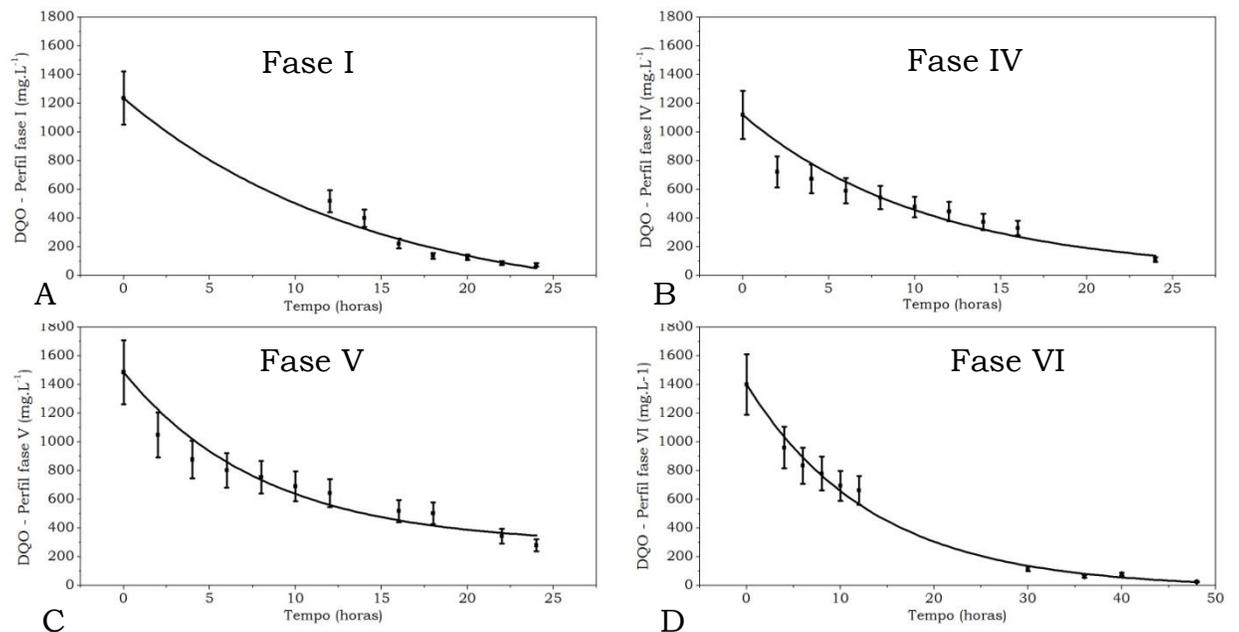


Figura 12 – Remoção de DQO durante realização de perfil temporal.

- A) Variação concentração DQO durante perfil fase I;
- B) Variação concentração DQO durante perfil fase IV;

- C) Variação concentração DQO durante perfil fase V;
 D) Variação concentração DQO durante perfil fase VI.

Fonte: Do autor.

Os parâmetros e as constantes cinéticas calculadas em cada um dos perfis temporais estão mostrados na Tabela 7, bem como os valores dos coeficientes de ajuste obtidos.

Tabela 7 – Cinética de redução do sulfato e DQO – Parâmetros obtidos nas várias fases.

Fases Projeto	Sulfato				DQO			
	S ₀	S _f ± σ	K ^{ap} ± σ	R ²	S ₀	S _f ± σ	K ^{ap} ± σ	R ²
	(mg. L ⁻¹)	(mg. L ⁻¹)	(h ⁻¹)		(mg. L ⁻¹)	(mg. L ⁻¹)	(h ⁻¹)	
I	1008	673,8	0,135	0,947	1237	219,4	0,070	0,944
		± 18,7	± 0,025			± 146,9	± 0,016	
IV	920	160,2	0,042	0,881	1118	16,3	0,092	0,915
		± 294,4	± 0,024			± 95,1	± 0,019	
V	1325	509,1	0,232	0,856	1486	285,1	0,122	0,916
		± 45,7	± 0,058			± 70,3	± 0,022	
VI	1415	528,1	0,129	0,961	1401	15,82	0,074	0,989
		± 23,2	± 0,015			± 16,7	± 0,005	

Fonte: Do autor.

Para a remoção de sulfato, considerando o parâmetro K^{ap} como indicador da velocidade de reação, observa-se na Tabela 7 que após a adição dos metais Fe²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺, ou seja, fase IV do projeto houve diminuição da velocidade de reação, possivelmente atribuída ao efeito da presença dos metais. Em seguida,

ocorreu o aumento deste parâmetro, possivelmente decorrente das condições favoráveis no reator, ou seja, com a presença do sulfeto os metais precipitaram, favorecendo a redução do sulfato, com conseqüente aumento da velocidade de reação.

Também, na Tabela 7, observa-se que o valor do parâmetro K_{ap} na fase VI, com adição dos metais e aumento do tempo de ciclo, é praticamente igual ao valor correspondente à fase I, sem adição de metais.

Por outro lado, em relação à DQO, observa-se na Tabela 7 que a velocidade de reação aumentou gradativamente desde o início e, na última fase, houve uma diminuição, com valores próximos à fase I, comportamento similar ao observado para o sulfato.

Uma possível justificativa para diminuição da velocidade de reação observada para o tempo maior de ciclo pode ser o fato da menor concentração de substrato disponível para as bactérias, devido o aumento do consumo com o tempo de ciclo de 48h, tornando a reação mais lenta.

Na Tabela 8, são mostrados os valores de K_{ap} para o sulfato obtidos neste trabalho e o resultado obtido por Vieira (2014) que usou o mesmo tipo de doador de elétrons, etanol, em concentração de 500 mg.L⁻¹ contra 1000 mg.L⁻¹ (Fases I a IV) e 1500 mg.L⁻¹ (Fases V e VI).

Tabela 8 – Cinética de redução do sulfato comparativo com a literatura, características do meio e coeficiente de ajuste (R^2).

Fase do Projeto ou Modelo	Sulfato (g.L ⁻¹)	$K_{ap} \pm \sigma$ (h ⁻¹)	R^2
I	1,0	0,135 ± 0,025	0,947
IV	1,0	0,042 ± 0,024	0,881
V	1,5	0,232 ± 0,058	0,856
VI	1,5	0,129 ± 0,015	0,961
Vieira (2014)	0,5	0,44	

Fonte: Do autor.

Em relação ao sulfato, observa-se que o valor apresentado por Vieira (2014) é bem superior ao obtido neste trabalho, provavelmente em decorrência das diferenças existentes nas condições operacionais, composição da DAM utilizada e tempo de ciclo.

Neste trabalho, tais diferenças consistiam em trabalhar com ciclo de 24 horas, utilizar cesto metálico para proteger a biomassa, utilizar DAM cuja composição não continha NH_4Cl e NaH_2PO_4 e, ao invés de utilizar CuCl_2 foi utilizado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Na condição com tempo de ciclo igual, 48 horas, a constante cinética obtida neste trabalho foi inferior ao valor encontrado por Vieira (2014) possivelmente devido à maior concentração aplicada, $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Outro aspecto importante a ser destacado é que devido às diferentes condições operacionais apresentadas em vários trabalhos consultados na literatura, a comparação dos dados cinéticos, ficaria comprometida. Por isso, a opção de comparar apenas com Vieira (2014).

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu algumas conclusões, descritas a seguir, relacionadas à variação do pH, remoção de sulfato e dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} e o impacto decorrente da presença destes metais sobre a eficiência do ASBR no tratamento de DAM.

Como objetivo principal, este trabalho mostrou que a remoção de SO_4^{2-} ocorreu em todas as fases, de modo crescente, mostrando variação do valor de remoção entre 43 e 65%, correspondentes à primeira e à última fase, respectivamente.

A remoção de SO_4^{2-} mostrou uma tendência de aumento à medida que foram adicionados os metais, com pequena variação na fase IV quando foi adicionado o Cu^{2+} . Esta variação na fase IV pode ser um indicativo de que, para este metal, o período de tempo considerado para a etapa IV poderia ter sido ampliado para que houvesse maior adaptação das BRS.

O desempenho do reator não sofreu qualquer impacto negativo decorrente da operação com concentração de SO_4^{2-} com 1000 mg.L^{-1} e 1500 mg.L^{-1} . Assim, podemos inferir que a população bacteriana se mostrou bem adaptada ao meio predominante no reator, indicado pelo aumento do pH efluente.

A remoção dos metais Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foi elevada desde o início do processo de adição dos mesmos, refletindo a boa estabilidade operacional e o bom desempenho do reator.

Foi claro o impacto do tempo de ciclo de operação sobre os resultados de remoção de SO_4^{2-} e pH efluente, evidenciado pelos resultados obtidos na fase VI, ou seja, o aumento do tempo de ciclo aumentou a eficiência do sistema.

O pH afluente igual a 4,0 em nenhum momento se mostrou nocivo ou comprometeu os resultados de remoção dos metais.

O processo se mostrou robusto, com capacidade suficiente para absorver carga de metais e aumento de SO_4^{2-} e, o ASBR, se apresentou como um equipamento promissor para o tratamento de DAM devido à geração de

alcalinidade, estabilidade e eficiências apresentadas em relação à remoção de SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Associando a remoção de metais (Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) obtida, acima de 99%, com a concentração de sulfeto dissolvido no efluente no final deste experimento (acima de 55 mg.L^{-1}), verifica-se que esta conjugação sugere que o ASBR utilizado teria capacidade para trabalhar com maiores concentrações iniciais dos referidos metais e assim, conseguir bons resultados de remoção dos mesmos, reforçando o seu potencial para tratamento de DAM.

Foi possível a determinação da constante cinética aparente de primeira ordem para a remoção de sulfato ao final das fases de operação, sendo obtido o valor de $0,129 \pm 0,015 \text{ h}^{-1}$ para o ciclo de 48 horas.

Em adição às conclusões são apresentadas sugestões como forma de estímulo para futuros trabalhos de pesquisa neste contexto:

- a) Trabalhar com drenagem parcial da solução ao final de cada ciclo e avaliar o impacto sobre a perda de biomassa;
- b) Aplicar maiores concentrações de metais pesados no afluente do reator, visando remoção dos mesmos pela precipitação com o sulfeto produzido, observando a estabilidade e eficiência do reator;
- c) Trabalhar com cargas de DQO e SO_4^{2-} com 1500 mg.L^{-1} e com ciclo de 48 horas para avaliar a capacidade de remoção de sulfato e DQO nestas concentrações.

REFERÊNCIAS

- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v.14, p. 1139–1145, 2006.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, D.C., 2012.
- BAI, H. et al. Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 818–822, 2013.
- BERNARDEZ, L. A. et al. A kinetic study on bacterial sulfate reduction. **Bioprocess Biosyst Eng**, v.36, p.1861–1869, 2013.
- BOMAX DO BRASIL. **Agitadores**. 2015. Disponível em <<http://www.bomax.com.br/pg-print-agitadores.php>>. Acesso em: 24 maio 2015.
- CAO, J. et al. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 289–295, 2009.
- CASTILLO, J. et al. Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment. **Science of the Total Environment**, v. 423, p. 176–184, 2012.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, 1997.
- COSTA, M. C. et al. Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. **Chemosphere**, v. 75, p. 831–836, 2009.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HALLBERG, K. B. New perspectives in acid mine drainage microbiology. **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 448–453, 2010.

KAKSONEN, A. H. et al. Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. **Biodegradation**, v. 14, p. 207–217, 2003.

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 Science**, v. 7, n.6, p. 541–564, 2007.

KOUSHI, P. et al. Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulphate-reducing bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 677–684, 2011.

LIU, H.; YU, T; LIU, Y. Sulfate reducing bacteria and their activities in oil sands process-affected water biofilm. **Science of the Total Environment**. v. 536, p. 116–122, 2015.

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

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. McGraw-Hill. 1993.

MIQUELETO, A. P. et al. Influence of carbon sources and C/N ratio on EPS production in anaerobic sequencing batch biofilm reactors for wastewater treatment. **Bioresource Technology**. V. 101, p. 1324–1330, 2010.

MOCKAITIS, G. et al. Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6642–6650, 2010.

MOCKAITIS, G. et al. Toxic effects of cadmium (Cd^{2+}) on anaerobic biomass: Kinetic and metabolic implications. **Journal of Environmental Management**, v. 106, p. 75–84, 2012.

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

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

PINHO, S. C. et al. 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.

POL, L. W. H. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, p. 213-224, 1998.

RIBEIRO, D. C. **Modelagem e simulação do escoamento de sistemas multifásicos em reatores agitados mecanicamente**. 2012. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

ROBINSON-LORA, A. M.; BRENNAN, R. A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5063-5071, 2009.

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

SAHINKAYA, E. et al. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 683-689, 2011.

SÁNCHEZ-ANDREA, I. et al. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 269, p. 98-109, 2014.

SARTI, A. et al. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 164-170, 2010.

SILVA, A. J. **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operados em bateladas sequenciais.** 2005. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SIMAN, R. R. et al. 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.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters.** Published by Archae Press. Nashville, Tennessee, United States, 1996. ISBN 0-9650226-0-9.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p. 73–94, 2009.

UTGIKAR, V. P. Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria by Metal Sulfide Formation in Bioremediation of Acid Mine Drainage. **Environ Toxicol**, v. 17, p. 40–48, 2002.

VIEIRA, B. F. **Precipitação de metais provenientes de drenagem ácida de minas por sulfeto gerado por via biológica.** 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

VILLA-GOMEZ, D. K. et al. 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.

WIRTZ, R. A. **Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor.** 1994. 394 f. Tese (Doutorado Engenharia Civil e Construção) - Iowa State University, Iowa, USA, 1994.

XINGYU, L. et al. A novel low pH sulfidogenic bioreactor using activated sludge as carbon source to treat acid mine drainage (AMD) and recovery metal sulfides: Pilot scale study. **Minerals Engineering**, v. 48, p. 51–55, 2013.

ZAIAT, M. et al. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 55, p. 29-35, 2001.

ZHANG, M.; WANG, H. Organic wastes as carbon sources to promote sulfate reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage. **Mineral Engineering**, v. 69, p. 81-90, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Representação gráfica dos dados individuais obtidos durante o experimento.

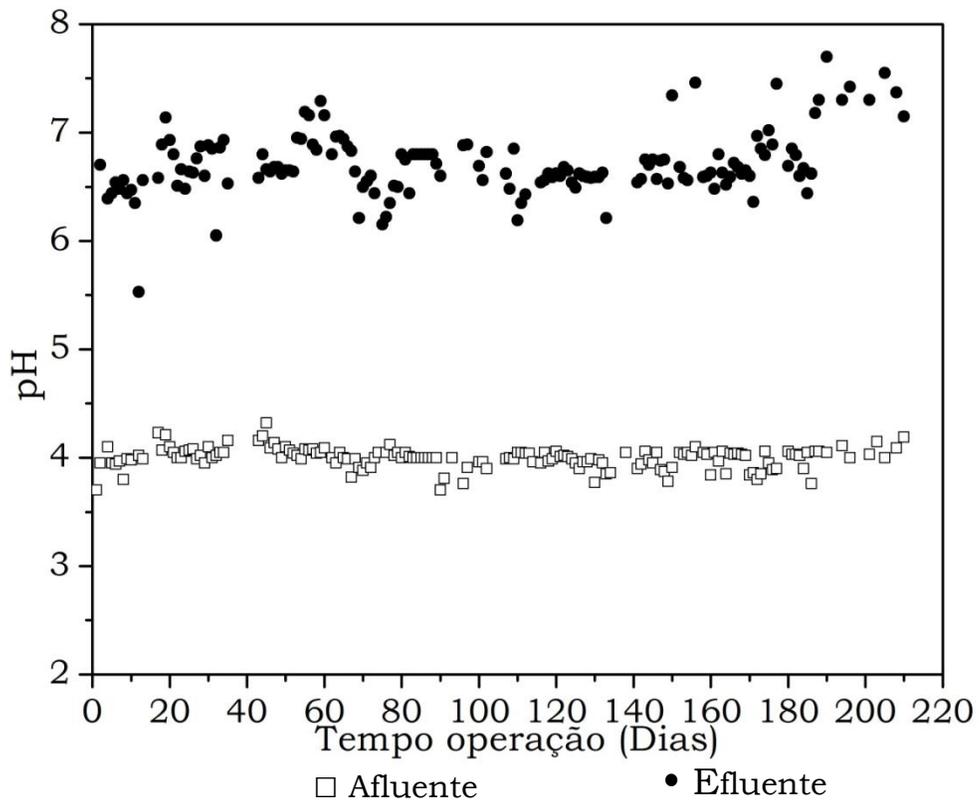


Figura A1 – Dados pH obtidos durante experimento.
Fonte: Do autor.

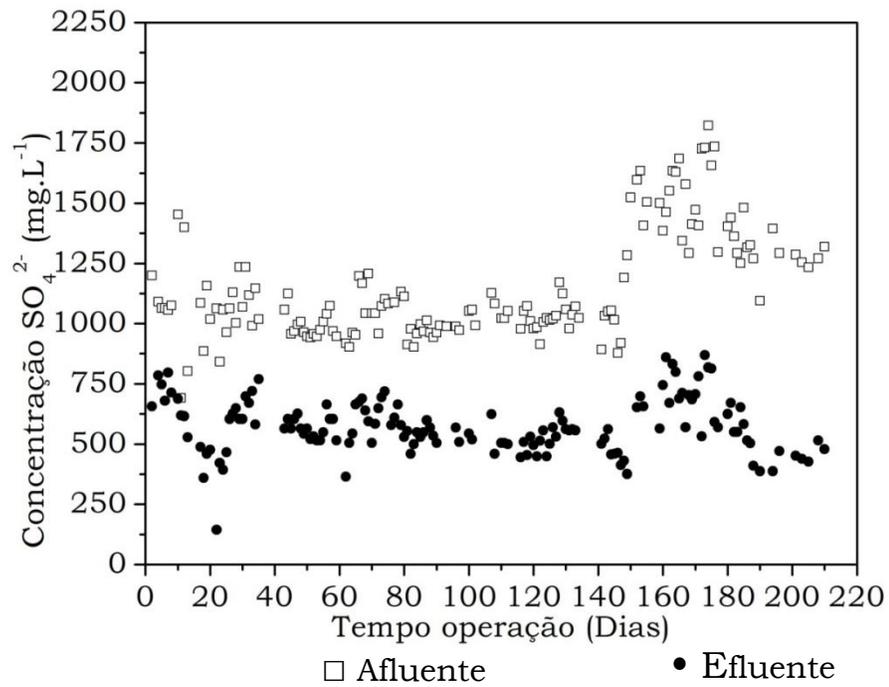


Figura A2 – Dados concentração SO_4^{2-} obtida durante experimento.
Fonte: Do autor.

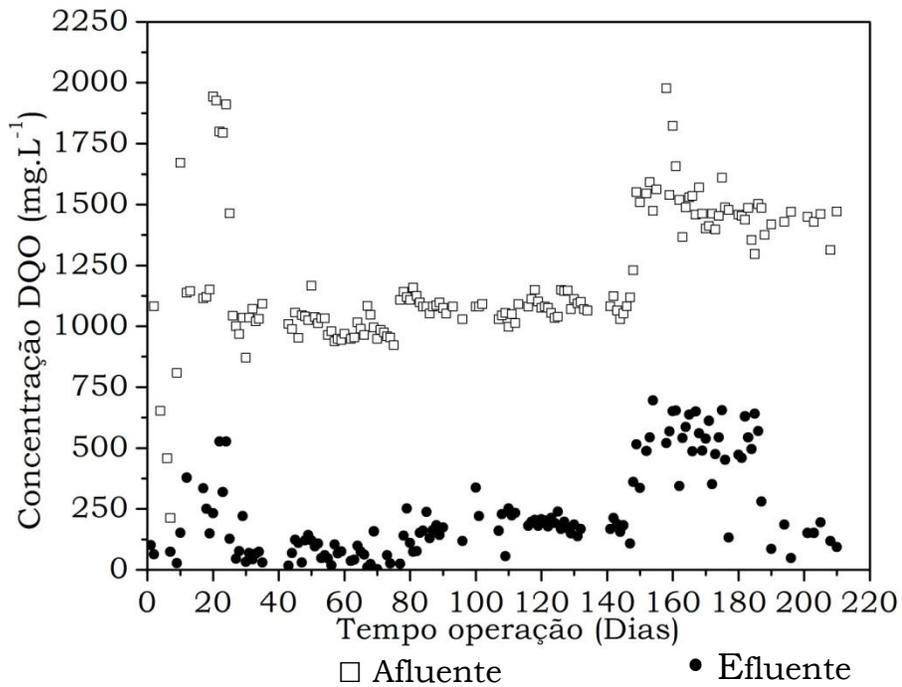


Figura A3 – Dados concentração DQO obtidos durante experimento.
Fonte: Do autor.

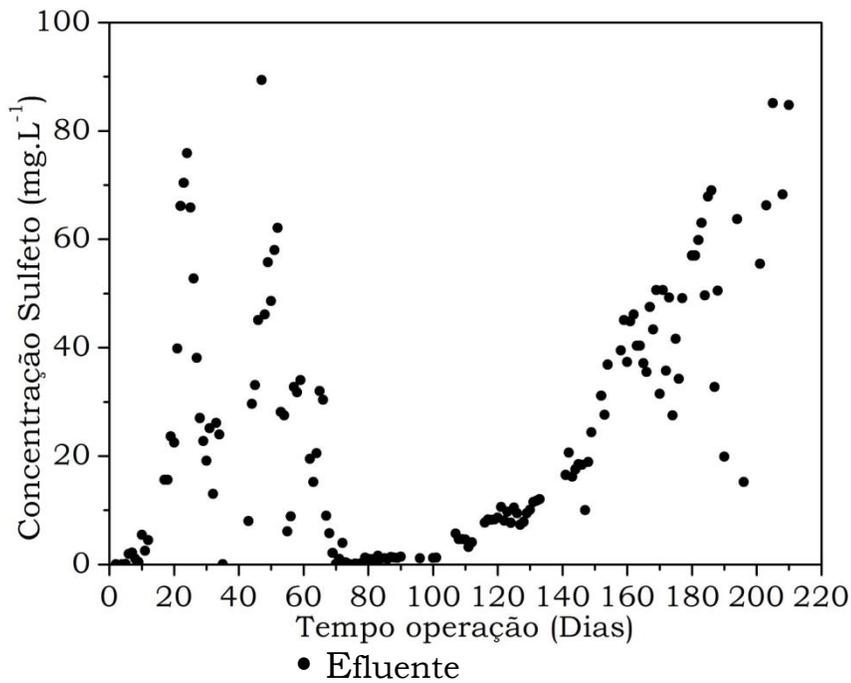


Figura A4 – Dados concentração sulfeto no efluente obtida durante experimento.

Fonte: Do autor.

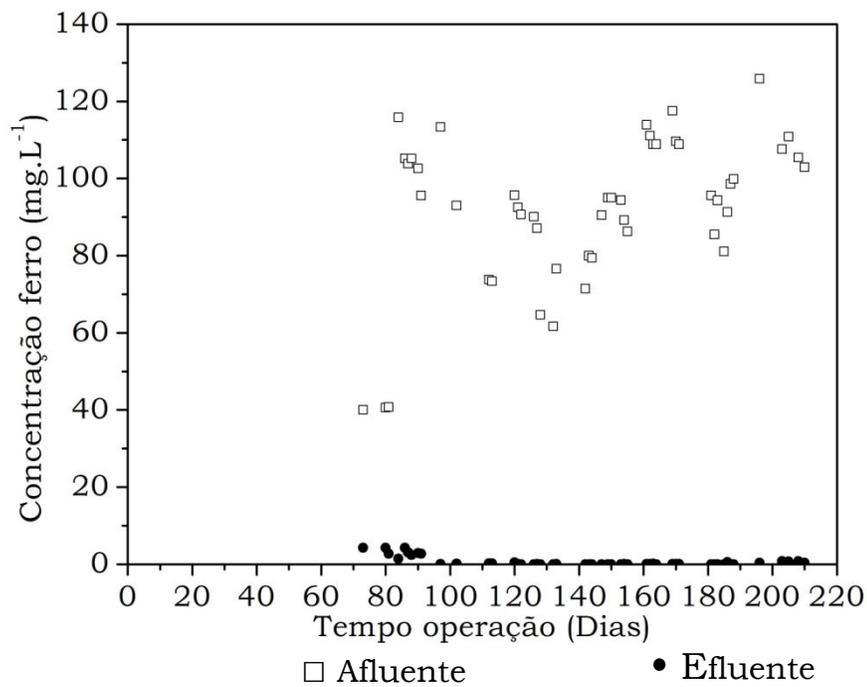


Figura A5 – Dados concentração de ferro no afluente e efluente obtida durante experimento.

Fonte: Do autor.

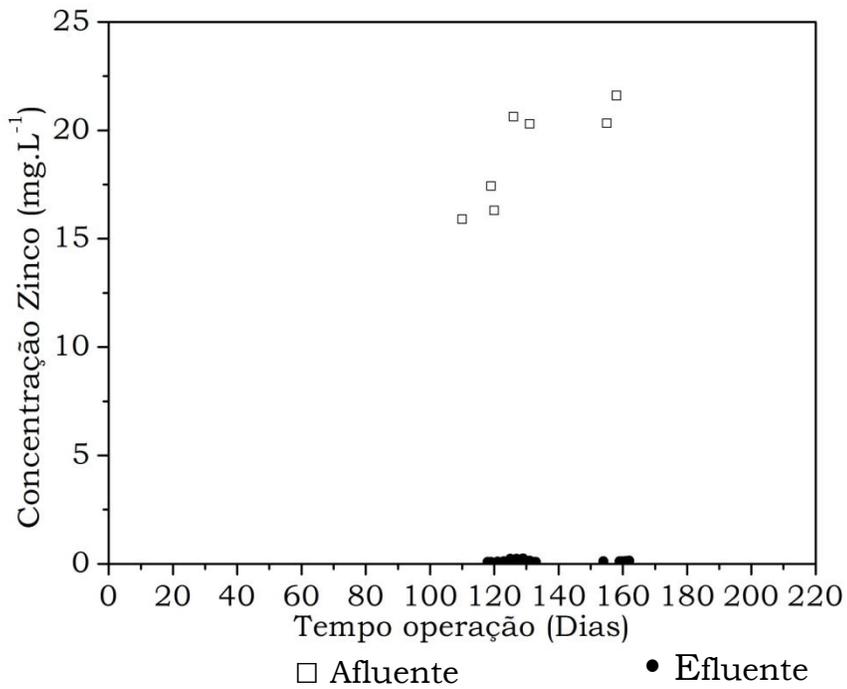


Figura A6 – Dados concentração de zinco no afluyente e efluente obtida durante experimento.

Fonte: Do autor.

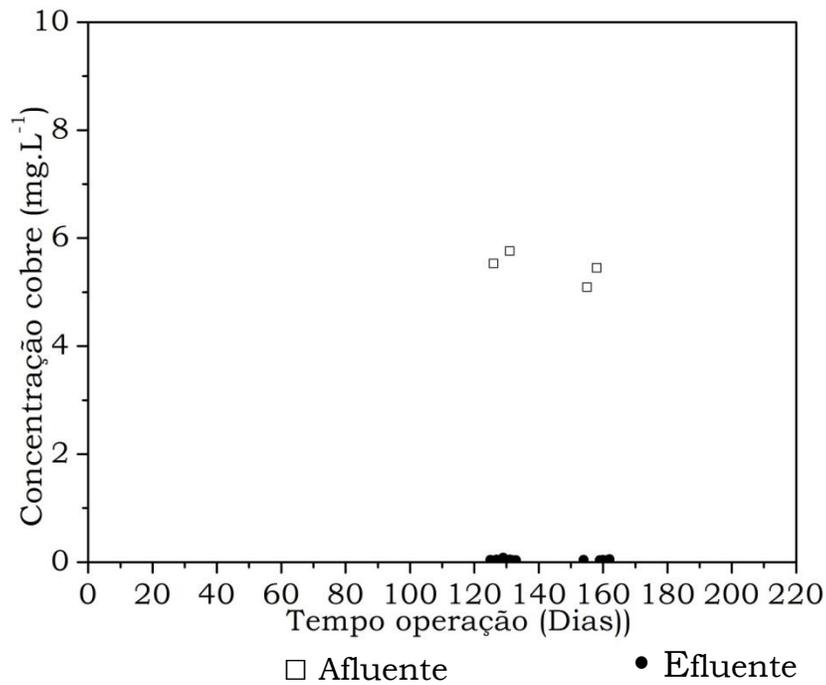


Figura A7 – Dados concentração de cobre no afluyente e efluente obtida durante experimento.

Fonte: Do autor.