



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

“Uso do fosfogesso como fonte de sulfato para Bactérias Redutoras de Sulfato em um reator contínuo.

Aluno: Lucas Antonio de Oliveira Melgaço

Orientador: Dr. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, de 2015

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço

**“USO DO FOSFOGESSO COMO FONTE DE SULFATO PARA BACTÉRIAS
REDUTORAS DE SULFATO EM UM REATOR CONTÍNUO.”**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, junho 2015

M521u Melgaço, Lucas Antonio de Oliveira.
Uso do fosfogesso como fonte de sulfato para Bactérias Redutoras de Sulfato em um reator contínuo [manuscrito] / Lucas Antonio de Oliveira Melgaço. - 2015.
63f.: il.: color; grafis; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental.
Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Fosfogesso. 2. Sulfato de Cálcio. 3. Leito fluidizado (Pirometalurgia). 4. Reator de Leito Fluidizado. I. Leão, Versiane Albis. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 628.35



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



Uso do fosfogesso como fonte de sulfato para Bactérias Redutoras de Sulfato em um reator contínuo

Autor: Lucas Antônio de Oliveira Melgaço

Dissertação defendida e aprovada, em 30 de junho de 2015, pela banca examinadora constituída pelos professores:


Professor Dr. Versiane Albis Leão - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto


Professora Dra. Sueli Moura Bertolino
Universidade Federal de Uberlândia


Professor Dr. Sérgio Francisco de Aquino
Universidade Federal de Ouro Preto

A Marina, que sempre me apoiou desde o início dessa jornada.

*O maior inimigo do conhecimento não
é a ignorância, mas a ilusão do conhecimento.*

Stephen Hawking

AGRADECIMENTOS:

Essa dissertação é a conclusão de uma etapa de minha vida que se iniciou em 2008.

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, que me guiou nas minhas escolhas e me deu forças para concluir essa jornada.

Aos meus pais, Aparecida e Reinaldo, por toda a dedicação e apoio durante toda essa etapa.

A minha amiga, companheira e grande amor, Marina, pela paciência nos meus momentos de stress, pelo seu companheirismo, principalmente quando você estudava, mesmo não precisando, para me incentivar, muito obrigado.

Ao meu orientador, prof. Versiane, pela oportunidade e confiança no meu trabalho, pela sua dedicação, ótimas sugestões e por não ter me deixado desanimar quando as coisas pareciam não dar certo.

Aos colegas do laboratório de Bio&Hidrometalurgia, pela amizade e ajuda durante esse anos.

Ao técnico Sergio pelas análises dos ácidos orgânicos e pelas boas conversas e ensinamentos.

Aos técnicos da metalurgia Paulo e Graciliano pela ajuda nas análises dos sólidos e ao Anísio pelo suporte técnico oferecido.

A IC Nayara pela ajuda no monitoramento dos reatores e análises de rotina.

A CAPES e ao CNPq pelo suporte oferecido e o auxílio financeiro com a concessão das bolsas.

Aos amigos Ceará e Stefannie, pela amizade, ótimo convívio e risadas ao longo desses 7 anos de Ouro Preto.

Aos amigos que moraram comigo na “Vila do Chaves”: Tharles, Xaropinho, Gabriel, Rafael, pelo bom convívio e aprendizado.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão dessa etapa. Muito obrigado.

RESUMO

Um dos principais subprodutos do processamento de rocha fosfática para a produção de ácido fosfórico é o chamado fosfogesso (FG). Este rejeito é constituído principalmente de sulfato de cálcio di-hidratado, podendo conter também metais tóxicos, radioisótopos e acidez residual (pH 2-3). Sendo assim, a disposição deste resíduo é um desafio para a indústria. Os métodos de gerenciamento desse resíduo mais utilizados são a disposição em pilhas próximas às usinas, reaproveitamento em outras indústrias (ex. cimenteiras, agricultura, plásticoetc),o que nem sempre é possível devido à toxicidade de alguns elementos presentes no FG. Além disso, os métodos de disposição em pilhas nem sempre solucionam os problemas ambientais associados ao fosfogesso uma vez que, pode haver lixiviação das pilhas de resíduo pela água da chuva, contaminando o solo, águas superficiais e subterrâneas. O FG pode ser utilizado como fonte de sulfato para a produção de sulfeto em reatores anaeróbios, utilizando Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). O sulfeto gerado pode ser utilizado posteriormente para a produção de enxofre elementar ou usado na precipitação de metais de transição. No presente trabalho, avaliou-se a viabilidade do uso do FG como fonte de sulfato para as BRS em um reator contínuo de leito fluidizado alimentado com glicerol p.a. como substrato e estudou-se a influência das variáveis: (i) razão mássica DQO/SO_4^{2-} 1,3; 1,5; 1,6 e 1,8 (ii) tempo de detenção hidráulica (TDH) real no processo de biorredução do sulfato contido no gesso. Esse último foi determinado em $15 \pm 2,6$ h e $9,7 \pm 1,2$ h, respectivamente para os valores teóricos de 10h e 8h, a partir do uso de cloreto de lítio como traçador. Observou-se que, quando o sulfato de cálcio p.a. e o FG são utilizados como fonte de sulfato, se faz necessário adicionar alcalinidade na forma de bicarbonato à alimentação do sistema, devido a precipitação de $CaCO_3$, e por consequência no reator, consumindo a alcalinidade. Quando o sulfato de cálcio p.a. foi a fonte de sulfato, a razão $DQO/SO_4^{2-} = 1,8$ apresentou os melhores resultados de remoção do íon ($72 \pm 16\%$), enquanto que para as $DQO/SO_4^{2-} = 1,3$ e $1,6$, foram obtidos, respectivamente 36% e 64% de remoção do íon. Com o FG e razão DQO/SO_4^{2-} igual a 1,9, obteve-se remoção de sulfato de $73 \pm 11\%$, para os TDH $15 \pm 2,6$ h e $75 \pm 12\%$, para TDH $9,7 \pm 1,2$ h. As taxas de remoção específicas de sulfato obtidas foram de $0,106 \pm 0,04$ $gSO_4^{2-}/gSSV.d$ e $0,179 \pm 0,07$ $gSO_4^{2-}/gSSV.d$, respectivamente, para $15 \pm 2,6$ h e $9,7 \pm 1,2$ h de tempo de residência.

ABSTRACT

Phosphogypsum (FG) is an acidic (pH 2-3) residue of the wet phosphoric acid process, which contains calcium sulphate di-hydrate as a major phase along with toxic metals and sometimes radionuclides. Therefore it is a major environmental concern in the fertilizer industry. Such a residue is usually either stockpiled or recycled although the latter is restricted depending on the type and content toxic elements. Stockpiling is also a concern due to the slow gypsum dissolution in rainwaters that accounts for surface and underground water contamination as well as soil pollution. A relatively new approach to reduce the amount of stockpiled FG is its utilization in anaerobic sulphate reduction to sulphide applying sulphate reduction bacteria (SRB). The produced sulphide ions can be subsequently converted to elemental sulphur and recycled or utilized for metal precipitation. Thus, the current work investigated biogenic sulphide production in a lab scale fluidized bed reactor fed with a saturated sulphate solution resulting from mixing FG and Postgate medium. The effects of DQO/SO₄²⁻ mass ratio (1.3 to 1.8) and two hydraulic retention times (15.0±2.6 h and 9.7±1.2 h) on continuous sulphate bio-reduction were assessed. Prior to treating FG, analytical grade calcium sulphate di-hydrate was used as sulphate source and the highest removal (72±16%) was observed for the DQO/SO₄²⁻ ratio of 1.8, whereas 36% and 64% sulphate reduction were determined at lower mass ratios (1.3 and 1.6). After steady state conditions were achieved, FG replaced CaSO₄·2H₂O p.a. as the sulphate source and resulted in sulphate reduction yields similar to that observed with the latter, i.e., 73±11% and 75±12% for the HRT of 15±2.6 h and 9.7±1.2 h, respectively. With both materials sodium carbonate was required to be added to the growth medium because calcium carbonate precipitation reduced the alkalinity in the reactor. The specific sulphate reduction rates attained 0.106±0.04 gSO₄²⁻/gSSV.d and 0.179±0.07 gSO₄²⁻/gSSV.d, respectively, for 15±2.6 h and 9.7±1.2 h residence times, using FG and a DQO/SO₄²⁻ ratio of 1.9.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Esquema de processamento da rocha fosfática.	15
Figura 3-2: Metabolismo microbiano de diferentes substratos orgânicos.	19
Figura 4-1 Reator de Leito Fluidizado.....	27
Figura 5-1: Monitoramento diário do pH durante os 50 primeiros dias de experimento com o sulfato de cálcio p.a. (Condições operacionais: TDH=15±2,6h; 100%Glicerol - DQO/SO ₄ ²⁻ =2,2; SO ₄ ²⁻ (entrada)=1756±173 mg/L; 27±3 °C).....	34
Figura 5.2 – Concentração de sulfato e DQO afluente durante os 50 primeiros dias de experimento com o sulfato de cálcio p.a (Condições operacionais: TDH = 15±2,6h; 100% Glicerol - DQO/SO ₄ ²⁻ = 2,2; SO ₄ ²⁻ (entrada)=1756±173 mg/L; 27±3 °C).	36
Figura 5.3 – Remoção de DQO nas diferentes razões DQO/SO ₄ ²⁻ (Condições experimentais: fase A DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,6; TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C).	41
Figura 5-4 - Variação da concentração de acetato nas diferentes fases (Condições experimentais: fase A DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,6; TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C).	42
Figura 5-5 Monitoramento dos AGV's, alcalinidade e pH do efluente ao longo dos experimentos (As barras verticais indicam as mudanças de fase de acordo com a razão DQO/SO ₄ ²⁻ : fase A DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,6) Condições experimentais: TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C.....	44
Figura 5-6: Monitoramento da concentração do sulfato ao longo do tempo (a barra vertical indica a mudança de fase de acordo com o TDH de 15±2,6h e 9,7±1,2h; DQO/SO ₄ ²⁻ = 1,9; temperatura 28±3°C).	46
Figura 5-7 Monitoramento dos AGV's, alcalinidade e pH ao longo dos experimentos com fosfogesso. (A barra vertical representa a mudança do TDH do sistema. TDH =15±2,6h e TDH 9,7±1,2h; DQO/SO ₄ ²⁻ =1,8; Temperatura = 29±2 °C).....	48
Figura 5.8 – Taxas específicas de remoção de sulfato obtidas nos diferentes TDH (TDH 15±2,6h; 9,7±1,2h; Temperatura: 28±0,3°C).	50
Figura 8-1 Curva DTR para TDH 15±2,6h.....	60
Figura 8-2 Curva DTR para TDH 9,7±1,2h.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 Composição do meio de cultura Postgate C modificado.	28
Tabela 4-2. Rotina de monitoramento.....	28
Tabela 4-3 - Condições operacionais em que o reator operou com sulfato de sódio p.a.	29
Tabela 4.4 – Condições experimentais durante os experimentos com sulfato de cálcio p.a. e fosfogesso.	30
Tabela 5-2 Resultados obtidos durante as diferentes fases dos experimentos com o sulfato de cálcio p.a. (Condições operacionais: TDH = 15±2,6h; 90%/10%Glicerol/Lactato; 27±3 °C).	38
Tabela 5-3 Resultados obtidos durante as diferentes fases dos experimentos com o sulfato de cálcio p.a. (A fase pré-gesso está relacionada ao período de operação entre o 1º e 51º dia, onde o substrato orgânico era somente glicerol; Condições operacionais: TDH = 15±2,6h; 90%/10%Glicerol/Lactato; 27±3 °C).....	40
Tabela 5-4 Reações de interesse nesse sistema.	42
Tabela 5.5 - Composição química da amostra de fosfogesso, como indicada pela técnica de emissão atômica (os valores encontrados foram convertidos em termos dos óxidos mais abundantes dos elementos correspondentes).	45
Tabela 5-6. Resultados obtidos durante a fase fosfogesso (Condições experimentais: DQO/SO ₄ ²⁻ 1,9; TDH 15±2,6h e 9,7±1,2h; 28±3°C).....	47
Tabela 5-7 Trabalhos de remoção de sulfato usando substratos alternativos em reatores de leito fluidizado.....	49

NOMENCLATURA

AB – Alcalinidade a Bicarbonato

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

BF – Bactérias Fermentativas

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DAM – Drenagem Ácida de Mina

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DTR – Distribuição do Tempo de Residência

FG - Fosfogesso

ICP-OES - Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

I – Força iônica

NMP – Número Mais Provável

P.A – Pureza Analítica

RLF – Reator de Leito Fluidizado

SST - Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS:	14
2.1 – Geral:	14
2.2 – Específico:.....	14
3. REVISÃO DA LITERATURA:	15
3.1 - Fosfogesso:	15
3.2 – Biorredução de sulfato	17
3.3 – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RLF):	21
3.3.1 – <i>Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) na biorredução de sulfato:</i>	23
3.4 – Biorredução de SO_4^{2-} a partir do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e fosfogesso:	24
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:	27
4.1 - Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado:	27
4.2 – Rotina de monitoramento do reator.....	28
4.3 – Planejamento experimental:	29
4.3.1 – <i>Partida e ajustes do sistema:</i>	29
4.4 - Análises Físico-químicas:	31
4.5 – Preparação e caracterização da amostra de fosfogesso (FG):	32
4.6 - Determinação do TDH real.....	32
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:	33
5.1 – Considerações práticas a cerca do uso do gesso p.a. como fonte de sulfato para as BRS:..	33
5.2 – Operação contínua usando gesso p.a. como fonte de sulfato.....	37
5.2.1 <i>Efeito da razão DQO/SO_4^{2-} no desempenho do RLF.</i>	37
5.3 – Caracterização da amostra de fosfogesso:.....	45
5.4 – Operação contínua usando fosfogesso como fonte de sulfato:	45
5.4.1 – <i>Efeito do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH).</i>	46
6 – Conclusões:	51
7 – Sugestões para trabalhos futuros:	52
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	53
8 – Apêndice:	58
<i>Influencia do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) na biorredução do sulfato:</i>	58
9 - ANEXOS:	62

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, a demanda por alimentos cresceu exponencialmente, o que acarretou em um aumento na demanda por fertilizantes, entre outros produtos utilizados na agricultura (CETEM *et al.*, 2010).

As principais matérias primas utilizadas pela indústria de fertilizantes são a amônia, o enxofre e a rocha fosfática. A amônia pode ser produzida a partir do gás natural, petróleo e nafta. O enxofre é obtido principalmente do xisto e de minerais sulfetados, enquanto o fósforo é extraído de rochas fosfáticas. Estas três matérias-primas são utilizadas para a produção dos produtos intermediários usados no processo de fabricação dos fertilizantes. Estes intermediários são os ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico (CETEM *et al.*, 2010).

O processo de produção de fertilizantes fosfatados, por via úmida, inicia-se quando o ácido sulfúrico é aplicado na dissolução da rocha fosfática. O principal rejeito da produção do ácido fosfórico por este método é denominado fosfogesso (FG), constituído principalmente por sulfato de cálcio diidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (RUTHERFORD *et al.*, 1994; TAYIBI *et al.*, 2009).

Cerca de cinco toneladas de FG são produzidas para cada tonelada de ácido fosfórico produzido (TAYIBI *et al.*, 2009) e por isso, a disposição deste resíduo é problemática uma vez que o FG apresenta características ácidas (pH 2-3) e é relativamente solúvel em soluções aquosas. Além disso, pode conter traços de metais tóxicos e em alguns casos, dependendo do local de extração da rocha fosfática, elementos radioativos. Portanto, se não for disposto de forma adequada o FG pode trazer graves impactos ao meio ambiente.

Atualmente, os principais métodos de disposição do FG são o descarte em rios de alta vazão, em alto mar e a acomodação em pilhas nas redondezas das usinas de produção. Entretanto, estes métodos utilizados, principalmente a disposição em pilhas, não solucionam os problemas concernentes ao FG, pois pode haver a contaminação do solo, rios e de águas subterrâneas por este material (RUTHERFORD *et al.*, 1994; TAYIBI *et al.*, 2009) e dessa forma, o tratamento desse resíduo sólido é um desafio importante para a sustentabilidade da indústria mineral brasileira, particularmente a de fertilizantes.

A presente dissertação propõe uma alternativa para o tratamento desse resíduo, onde o mesmo é convertido a íon sulfeto, que posteriormente em outra etapa, pode ser oxidado a enxofre elementar ou utilizado, por exemplo, como agente precipitante no tratamento de efluentes contendo metais de transição. Como o FG é um composto moderadamente solúvel em água ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$, a 25°C e $I \rightarrow 0$), pode-se solubilizá-lo e utilizá-lo como fonte de sulfato em meios de cultura para o crescimento de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). As BRS são um grupo de micro-organismos capazes de oxidar substratos orgânicos como o lactato utilizando o sulfato comoceptor final de elétrons, reduzindo-o a íons sulfeto e gerando alcalinidade na forma de bicarbonato. Para a oxidação do íon sulfeto a S^0 (que é uma matéria prima importante em várias indústrias) podem ser utilizados processos químicos ou biológicos.

Além da fonte de sulfato, o substrato orgânico é um fator importante para a viabilidade da biorredução de sulfato em escala real, pois é o principal custo do processo. Há uma busca constante por substratos orgânicos de baixo custo para a redução de sulfato e Bertolino (2012) utilizou o glicerol, em um reator contínuo de leito fluidizado, obtendo valores de remoção de sulfato acima de 90%. A autora demonstrou de forma satisfatória a possibilidade da utilização de resíduos da produção de biodiesel como fonte de carbono e elétrons para a biorredução do sulfato.

O FG já foi utilizado como fonte de sulfato para BRS em sistemas em batelada, apresentando resultados satisfatórios de crescimento deste grupo de micro-organismos e redução de sulfato em diferentes substratos orgânicos (AZABOU *et al.*, 2005; 2007; WOLICKA, 2008; WOLICKA e BORKOWSKI, 2009; RZECZYCKA *et al.*, 2010; CASTILLO *et al.*, 2012). Contudo, na literatura há uma lacuna de estudos relacionados ao uso do FG como fonte de sulfato em sistemas contínuos.

Dessa forma, a presente dissertação investigou o uso do sulfato de cálcio p.a e do fosfogesso (FG) como fonte de sulfato em um reator de leito fluidizado contendo BRS na presença de misturas glicerol/lactato como substrato orgânico.

2. OBJETIVOS:

2.1 – Geral:

Investigar a utilização do sulfato de cálcio (p.a.) e de fosfogesso como fonte de sulfato para a produção de sulfeto em um reator de leito fluidizado alimentado com glicerol p.a. como fonte de carbono.

2.2 – Específico:

- i. Avaliar a viabilidade do uso do fosfogesso como fonte de sulfato em um reator contínuo de redução de sulfato e comparar com o reator controle alimentado com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ii. Avaliar o efeito da razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ na redução de sulfato a partir do sulfato de cálcio p.a.;
- iii. Determinar a influência do tempo de detenção hidráulica na redução do sulfato;

3. REVISÃO DA LITERATURA:

3.1 - Fosfogesso:

O processamento de rochas fosfáticas para produção de fertilizantes é realizado principalmente de duas maneiras: “o método térmico a seco” e o “método ácido via úmida”, como mostra a figura 3.1. Este último é amplamente utilizado para produzir ácido fosfórico (TAYIBI *et al.*, 2009), o que pode ser representado pela equação 3.1 (TAYIBI *et al.*, 2009). Sua principal desvantagem é a produção de grande quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado fosfogesso (FG) como subproduto (CETEM *et al.*, 2010).

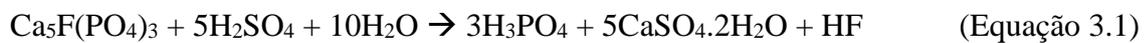
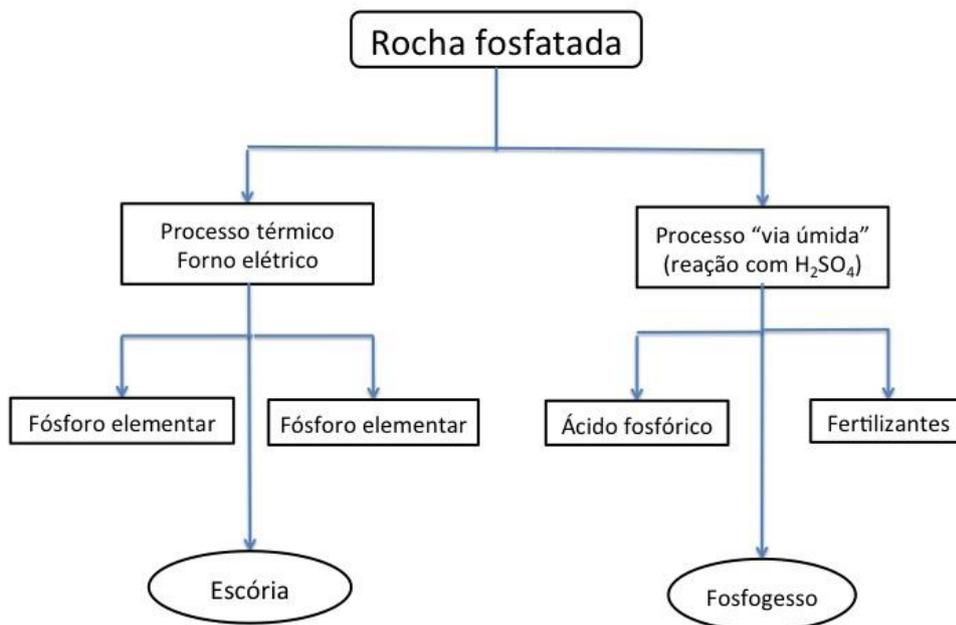


Figura 3-1: Esquema de processamento da rocha fosfática.



Fonte: Tayibi *et al.* (2009).

O principal portador de fósforo nas rochas fosfáticas é a fluorapatita ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). Além disso, compostos de flúor e elementos minoritários como cádmio, cobre, níquel e zinco também podem estar presentes na rocha. Outra característica dos minérios fosfáticos é a

presença de alguns elementos radioativos, principalmente ^{238}U e ^{232}Th , o que irá depender da localização do depósito mineral (RUTHERFORD *et al.*, 1994; DAVISTER, 1998; TAYIBI *et al.*, 2009). Essas características irão afetar a composição do FG bem como o tipo de processo a ser empregado no processamento da rocha e a eficiência de produção. Além do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, componente principal, o FG pode ainda conter acidez residual, fluorita, matéria orgânica e aqueles metais e elementos radioativos presentes na rocha fosfática utilizada (TAYIBI *et al.*, 2009).

O manejo do FG é um dos principais problemas das indústrias de fertilizantes, pois somente 15% do total gerado são reciclados e os 85% restantes são estocados em pilhas nas proximidades das unidades produtoras. A estocagem do FG requer grandes áreas para alocação das pilhas, além de poder causar sérios impactos ambientais, caso não seja feita de forma adequada (RUTHERFORD *et al.*, 1994; TAYIBI *et al.*, 2009; CETEM, 2010). Esses impactos são devidos à lixiviação e erosão das pilhas o que resulta no lançamento dos poluentes presentes no FG no solo e nas águas subterrâneas e superficiais. Além de material particulado, que pode ser constituído de metais tóxicos, sulfatos, flúor silicatos, fluoreto de hidrogênio, dentre outros (TAYIBI *et al.*, 2009), o FG possui ácido residual oriundo do processo de produção do ácido fosfórico (DAVISTER, 1998; TAYIBI *et al.*, 2009).

Quando a unidade industrial fica nas proximidades do mar ou de rios de alta vazão, o FG costuma ser lançado nesses corpos receptores uma vez que o gesso é solúvel em água. Entretanto, o descarte em mares ou rios não é correto ambientalmente, uma vez que não é possível garantir que o fator diluição irá eliminar os efeitos tóxicos dos poluentes citados além de haver o risco de bioacumulação e biomagnificação dos metais tóxicos com o passar dos anos. Sendo assim, o método mais utilizado por ser o mais simples e barato, ainda tem sido a disposição em pilhas (TAYIBI *et al.*, 2009; CETEM, 2010).

O FG pode ser reciclado de diversas formas, e com isso ser uma matéria prima de grande interesse em diversas indústrias, como a de gesso, plásticos, cimenteiras, açúcar, papel e celulose e na agricultura (DAVISTER, 1998; TAYIBI *et al.*, 2009). Além disso, o FG também tem sido usado como fertilizante e estabilizador de pH em solos. Contudo, o custo associado ao pré-tratamento e à possível presença de muitas impurezas e elementos perigosos, como os radioativos, torna a reciclagem do fosfogesso muitas vezes inviável (TAYIBI *et al.*,

2009). Nessa dissertação, uma alternativa está sendo proposta que é o uso do FG com fonte de sulfato em reatores contínuos de biorredução de sulfato.

3.2 – Biorredução de sulfato

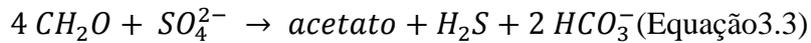
O sulfato é um íon presente em efluentes de diversos ramos industriais como, por exemplo, a galvanoplastia, as indústrias de papel e celulose e a indústria metalúrgica, dentre outras que utilizam o ácido sulfúrico em alguma etapa do processo de produção. Outra importante fonte de contaminação por sulfato é o processo denominado Drenagem Ácida de Mina (DAM). Este fenômeno ocorre quando minerais sulfetados presentes em minas exauridas ou em rejeitos da mineração sofrem oxidação liberando uma solução ácida que apresenta altas concentrações do íon sulfato além de metais tóxicos (SHEORAN *et al.*, 2010; BERTOLINO, 2012).

O sulfato não é particularmente tóxico e a organização mundial da saúde (WHO, 2011) aponta que elevados teores de sulfato em águas (acima de 600 mg/L) podem induzir quadros de diarreia. Por outro lado, o grande problema de elevadas concentrações de sulfato em efluentes está associado à possível formação, em condições anaeróbias, do sulfeto de hidrogênio, composto que agrega mau cheiro, além de ser muito tóxico e contribuir com o aumento da demanda química de oxigênio (DQO) da água. Sendo assim, o valor máximo permitido para o íon sulfato em águas classe I e II e de abastecimento é de 250mg/L, de acordo com a portaria 430/2011 do CONAMA e a portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Atualmente, as principais tecnologias disponíveis para a remoção de sulfato são as técnicas de precipitação química (gesso e etringita), de adsorção em resinas de troca iônica ou separação por membranas e o tratamento biológico. Normalmente, as técnicas físico-químicas só apresentam viabilidade econômica para aplicação em larga escala e se for possível vender a água tratada. Sendo assim os processos biotecnológicos tem se destacado principalmente pelo baixo custo de implantação quando comparado com as demais técnicas químicas (SHEORAN *et al.*, 2010), entretanto o custo de carbono para a redução de sulfato é o principal custo do processo.

As reações que ocorrem durante a biorredução de sulfato são catalisadas por um grupo de micro-organismos denominados Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). Essas bactérias se caracterizam pela respiração anaeróbia, utilizando o sulfato como aceptor final de elétrons,

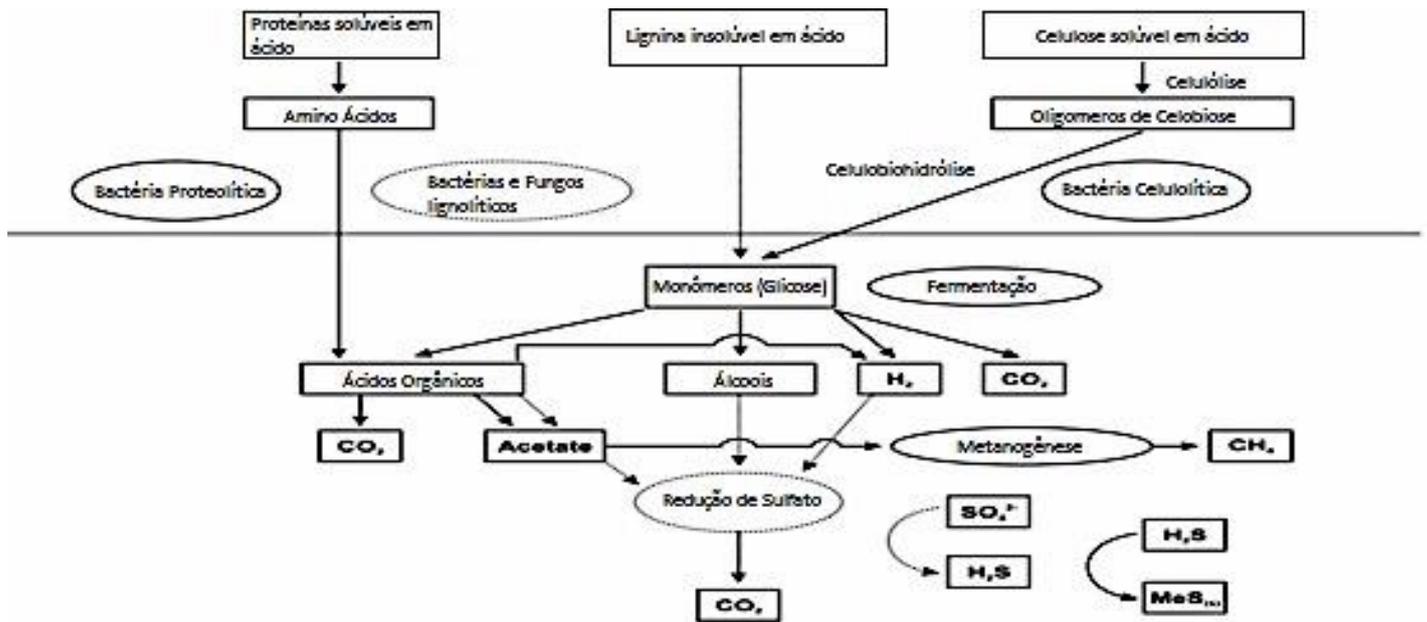
gerando sulfeto de hidrogênio, enquanto o substrato orgânico é convertido a acetato e/ou íon bicarbonato. A equação 3.3 apresenta a oxidação incompleta da matéria orgânica (CH₂O) a bicarbonato.



As BRS podem ser divididas em dois grupos principais: aquelas que degradam incompletamente o substrato orgânico a acetato, denominadas acetogênicas e aquelas que degradam o composto orgânico completamente a dióxido de carbono, denominadas acetoclásticas (MUYZER e STAMS, 2008).

Os principais substratos orgânicos (doadores de elétrons) utilizados pelas BRS são: hidrogênio, metanol, etanol, acetato, lactato, propionato, butirato, açúcar e melão de cana (LIAMLEAM e ANNACHHATRE, 2007). Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de se avaliar a possibilidade do uso de substratos alternativos para abiorredução do sulfato (CAO *et al.*, 2012; CIRIK *et al.*, 2013; SAHINKAYA *et al.*, 2013) e foi demonstrada a capacidade destes microrganismos em crescer na presença de amino ácidos, dióxido de carbono, celulose, esterco e serragem (MUYZER e STAMS, 2008; SHEORAN *et al.*, 2010). Alguns substratos complexos como proteínas, aminoácidos, lignina, celulose, lipídeos e o glicerol não são diretamente degradados pelas BRS, sendo necessária então uma simbiose destas bactérias com outras denominadas fermentativas, que irão degradar estes compostos em outros de cadeias carbônicas menores (ácidos orgânicos, álcoois, etc.) que serão passíveis de degradação pelas BRS (Figura 3.2) (TANG *et al.*, 2009; SHEORAN *et al.*, 2010).

Figura 3-2: Metabolismo microbiano de diferentes substratos orgânicos.



Fonte: Adaptado de Sheoran *et al.* (2010).

Além disso, as BRS podem ser utilizados na degradação de compostos orgânicos presentes nos efluentes de indústrias de diversos ramos (alimentos, abatedouro de animais, refrigerantes e bebidas, biodiesel, etc.), onde o sulfato é utilizado como aceptor de elétrons (TANG *et al.*, 2009).

Sahinkaya *et al.* (2013) estudaram o uso de chorume e etanol como fonte de carbono para BRS em um reator de leito fluidizado. A remoção de sulfato para uma relação $DQO/SO_4^{2-} = 1,0$ foi de 96%, usando-se etanol como substrato, enquanto a alcalinidade gerada manteve o pH do efluente do reator em torno de 8,0. Nesta etapa, obteve-se também uma taxa de remoção de sulfato de $3,44 \text{ KgSO}_4^{2-}/\text{L.d}$ para um TDH de 15h. Neste mesmo estudo, ao mudar o substrato orgânico para 50% etanol/50% chorume, a eficiência do sistema caiu para 60% de remoção de sulfato. Apesar da queda na remoção, a alcalinidade gerada manteve o pH do efluente em torno de 8,0. Os autores atribuíram a queda na remoção de sulfato à competição entre BRS e bactérias metanogênicas, contudo foi observado que para tempos de detenção hidráulica (TDH) próximos a 1 dia, a remoção de sulfato era favorecida (60% de remoção de sulfato). Em valores de TDH menores que 1 dia, houve uma queda na eficiência uma vez que o chorume era de difícil biodegradabilidade quando comparado ao etanol (SAHINKAYA *et al.*, 2013).

O uso de etanol e glicose como substrato para o crescimento das BRS em um reator de leito fluidizado (RLF), tratando efluente têxtil contendo corante e cromo foi estudado por Ciriket *et al.* (2013). Neste experimento, foram avaliados dois substratos para a biorredução do sulfato: na fase I, usou-se etanol e na fase II, a glicose. Na fase I, obteve-se uma remoção de 50% do sulfato e 97% da DQO, sob uma concentração de 2 g/L de sulfato e DQO entre 1,5g/L e 2,0 g/L. Na fase II, o aumento da concentração de corante no afluente ocasionou um aumento na remoção de sulfato para 85%-95% e a remoção de DQO foi de 80%. Por outro lado, o aumento da concentração de cromo favoreceu a remoção de sulfato (90%) e diminuiu a remoção de DQO. O pH do sistema manteve-se em 8,0 durante o ensaio com etanol e 7,0 quando glicose era o substrato. Este fato foi explicado pela menor atividade das BRS usando glicose e por isso havia menor produção de alcalinidade. Foi observado também que o aumento da concentração de cromo diminuiu a alcalinidade produzida (CIRIK *et al.*, 2013).

Em termos de eficiência, o lactato de sódio é o melhor substrato para o crescimento das BRS (MUYZER e STAMS, 2008), mas seu alto custo inviabiliza o uso em larga escala. Sendo assim, se faz necessária a busca por substratos alternativos que sejam mais baratos, como por exemplo, o glicerol que tem sido estudado como substrato para esse tipo de bactérias uma vez que sua produção deve aumentar com o desenvolvimento da indústria do biodiesel (QATIBI *et al.*, 1991; ZAMZOW *et al.*, 2006). Alguns autores realizaram ensaios em batelada (DINKEL *et al.*, 2010) ou em reatores contínuos (BERTOLINO, 2012), para a redução de sulfato onde o glicerol era doador de elétrons. Bertolino (2012) estudou a remoção de sulfato em um reator de leito fluidizado obtendo eficiência de remoção do ânion variando entre 80-92% de remoção. Na primeira parte do estudo com glicerol, houve um aumento da carga orgânica afluente para 15,21 Kg/m³.d, sendo observada uma alta produção de acetato no sistema (concentração média de acetato 59±5 mmol/L) o que foi explicado pelo crescimento simultâneo de BRS e bactérias fermentativas (BF). Na segunda parte, a carga orgânica afluente foi diminuída para 6,64 Kg/m³.d, ocasionando uma ligeira redução da alcalinidade. A carga de sulfato foi mantida constante em 3,62 Kg/m³.d. Os resultados deste estudo apontaram que a degradação do glicerol ocorria através da relação sintrófica entre BRS e BF e corroborando o trabalho de Qatibiet *al.* (1991), que concluíram que as BRS não utilizavam diretamente o glicerol como substrato. Segundo Qatibiet *al.* (1991), o glicerol era oxidado na presença de sulfato a 3-hidroxiopropionato pela bactéria *Desulfovibriocarbinolicus* enquanto *D. fructosovorans* oxidava o glicerol a acetato. Ambos os produtos de oxidação eram passíveis de serem utilizados pelas BRS, contudo, o acetato dificilmente seria utilizado.

Além do tipo do substrato, outros fatores também influenciam no processo de biorredução do sulfato, dentre eles: pH, temperatura, concentração de sulfeto e tipo de reator (SHEORAN *et al.*, 2010).

Os reatores empregados em processos biotecnológicos se baseiam principalmente na forma a qual a biomassa se apresenta neste sistema, que pode ser: bactérias livres ou aderidas a um meio suporte. O uso de reatores onde as bactérias crescem livres exige tempos de residência longos de modo a evitar que a biomassa seja “lavada” juntamente com o efluente. Nos reatores onde os microrganismos crescem aderidos a um meio suporte, é possível empregar tempos de residência menores, uma vez que os microrganismos formam um biofilme o que impede que sejam “lavados” e saiam juntamente com o efluente. Além disso, a presença desse biofilme oferece proteção contra condições mais extremas como baixo pH e alta concentração de metais (SHEORAN *et al.*, 2010). Um exemplo desse tipo de reator é o de leito fluidizado, discutido a seguir.

3.3 – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RLF):

Impulsionado pela necessidade de se aumentar o tempo de detenção da biomassa, além de eliminar os problemas associados à colmatação, observados em reatores que utilizavam material sólido como meio suporte como, por exemplo, os de leito fixo (WEBER, 2006), os estudos e desenvolvimentos dos reatores de leito fluidizado para o tratamento de efluentes iniciaram na década de 70. Nos mesmos, a biomassa é recirculada a uma velocidade suficientemente alta para que os sólidos (onde parte da biomassa fica aderida) se movimentem vigorosamente causando sua flutuação. Neste estado, as partículas não possuem uma posição fixa no leito e estão em constante movimentação uma em relação às outras (WEBER, 2006). Como seu desenvolvimento, os reatores de leito fluidizado e de leito expandido praticamente acabaram com os problemas referentes à limitação de difusão do substrato, ocasionados pela formação de caminhos preferenciais em sistemas de leito fixo (CHERNICHARO, 2007).

Alguns estudos apontam para a possibilidade de se usar o RLF para o tratamento de efluentes contendo elevada carga de sulfato como, por exemplo, o trabalho de Sahinkaya *et al.* (2011). Na primeira parte do estudo, os autores adotaram uma carga de sulfato afluente de 2g/L, resultando em uma razão DQO/SO₄²⁻ de 0,67, utilizando etanol com substrato, o que resultou em uma remoção de sulfato de 85%. Na segunda etapa do estudo, para uma concentração de

sulfato afluente de 1,5g/L e pH de entrada 4,3, obteve-se 85% de remoção de sulfato. Na terceira etapa, o aumento na concentração de sulfato para 3,3g/L e a redução do pH de entrada para 3,0 diminuiu a remoção para 75%. Neste mesmo estudo, foi possível observar que o aumento da razão DQO/SO₄²⁻ para 0,85, mantendo o pH de entrada 3,0, ocasionou o aumento da remoção de sulfato para 90%. Foi proposto que o aumento da razão DQO/SO₄²⁻ estava diretamente relacionado com a remoção de sulfato. Foi também observado que a alcalinidade gerada foi influenciada pelo aumento da razão DQO/SO₄²⁻ embora o pH do efluente tenha estabilizado ao longo dos experimento entre 7,5 – 8,0. A maior taxa de remoção (4,6g/L.d) foi obtida empregando-se uma concentração afluente de sulfato de 2,5g/L, razão DQO/SO₄²⁻ = 0,85 e TDH 12h. Sob estas condições, obteve-se remoção de sulfato igual a 90% (SAHINKAYA *et al.*, 2011).

Nevataloet *al.*(2010) estudaram a remoção de sulfato em um RLF usando etanol e lactato como substratos, durante três fases distintas. Durante a fase A, analisou-se a eficiência de remoção de sulfato do reator que era alimentado por um meio de cultura sintético POSTGATE C modificado. Na fase B, sob as mesmas condições anteriores, a produção biológica de sulfeto de hidrogênio foi estudada. Durante a fase C, o reator foi operado em batelada de modo a se estudar a cinética da oxidação do acetato. Neste trabalho, foram obtidas taxas de remoção de 21-62 mmolSO₄²⁻/L.d, 63-125 mmolSO₄²⁻/L.d e 22-28 mmolSO₄²⁻/L.d, respectivamente nas fases A, B e C. A maior eficiência de remoção de sulfato foi de 95%, obtido ao fim da fase A. Nas fases B e C, a remoção de sulfato manteve-se em torno de 50%, uma vez que a concentração do ânion estava em excesso em relação a do substrato etanol. A alcalinidade gerada ao longo do experimento foi capaz de manter o pH do efluente entre 6,5-7,4. A concentração de alcalinidade variou entre 44 mmol/L a 225 mmol/L, e teve o seu maior valor na fase B, fato atribuído à oxidação do acetato.

Gungoret *al.* (2010) compararam o desempenho do modo de operação de um reator de leito fluidizado (ascendente e descendente) usando lactato como substrato. No reator de leito fluidizado ascendente, o fluxo do líquido de alimentação era ascendente e a recirculação foi feita do topo para a base do reator. Já no reator de leito fluidizado descendente o fluxo era descendente, com a alimentação entrando pelo topo do reator e a recirculação ocorreu da base para o topo do mesmo. A remoção de sulfato apresentou, para o reator de fluxo descendente, sob uma razão DQO/SO₄²⁻ = 1,25, rendimento em torno de 65% e houve remoção de 75% da DQO afluente. O reator de fluxo ascendente apresentou seus melhores resultados

sob razão DQO/SO₄²⁻= 0,85, onde alcançou remoção de sulfato de 75% e 90% de DQO. Foi proposto que o não fechamento do balanço de enxofre neste tipo de sistema possivelmente estava associado a fluidização, que promovia a volatilização do H₂S formado.

Bertolino *et al.* (2014), estudaram a remoção do sulfato em um reator de leito fluidizado na presença de glicerol como substrato. Os resultados obtidos para remoção de sulfato foram de 90%, sob TDH 10h e razão DQO/SO₄²⁻= 2,5. Além disso, foi observada a formação de acetato e butirato como produtos intermediários da degradação do substrato, sugerindo uma relação de simbiose entre BRS e bactérias fermentativas (BF) durante o processo, corroborando o trabalho de Qatibiet *al.*, (1991).

3.3.1 - Influência do tempo de detenção hidráulica (TDH) na biorredução de sulfato:

O efeito do TDH na biorredução do sulfato e na precipitação de metais em reatores de leito fluidizado foi estudado por Kaksonen *et al.*, (2004) e Polo *et al.*, (2006). No estudo de Kaksonen *et al.* (2004), foi observado que para valores de TDH abaixo de 6,1h, o processo falhava, uma vez que havia o acúmulo de ácidos graxos no sistema. Isso foi associado à baixa atividade das BRS e, conseqüentemente, baixa produção de alcalinidade para esse tempo de residência (KAKSONEN *et al.*, 2004). Em valores de TDH próximos a 6,5h, observou-se a oxidação de 99,9% do substrato, no caso do etanol (KAKSONEN *et al.*, 2004), enquanto que para TDH próximos a 12h, havia produção de acetato no sistema e uso deste como substrato pelas BRS. Kaksonen *et al.* (2004) observaram ainda que, mesmo em valores de TDH abaixo de 6,1h não havia perda significativa da biomassa por arraste, quando carvão ativado foi utilizado como meio suporte. A taxa de remoção de sulfato aumentou de 4 g/L.d para 6 g/L.d, obtida para TDH de 16h em relação a TDH menor que 6,1h. Em outro trabalho, Polo *et al.* (2006) estudaram o efeito do tipo de material suporte e do TDH na produção de sulfato por BRS. Estes autores observaram que em TDH abaixo de 10h, a biomassa era lavada fazendo com que a eficiência caísse de 70% para 30% de remoção de sulfato.

Neculita *et al.* (2008) observaram que, para drenagem ácida, o aumento do TDH de 7,3 dias para 10 dias resultou em maior remoção de sulfato (82%) e conseqüente maior produção de alcalinidade e sulfato dissolvido. Por outro lado, Nagpa *et al.* (2000) alimentaram um RLF com etanol de forma contínua com uma carga volumétrica de sulfato de 6,33 gSO₄²⁻/L.d e TDH

variando de 5,1h a 55h. Foi observado que o aumento do TDH favoreceu a remoção de sulfato (95% e 65% de remoção de sulfato, respectivamente para 35h e 5h de tempo de residência).

3.4 – Biorredução de SO_4^{2-} a partir do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e fosfogesso:

O uso de diferentes fontes de sulfato para as BRS é possível desde seja solúvel e não haja composto tóxicos na mesma (ROVATTI, 2000). Por exemplo, alguns autores estudaram o uso do sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), puro e presente em diferentes materiais e rejeitos como fonte de sulfato para BRS em sistemas batelada (KAUFMAN *et al.*, 1996; ROVATTI, 2000; KIJANAPANICH *et al.*, 2013; KIJANAPANICH *et al.*, 2014). O primeiro estudo utilizando o sulfato de cálcio p.a. como fonte de sulfato foi realizado por Rovatti (2000), onde o autor examinou diferentes aspectos cinéticos relacionados à redução biológica de sulfatos solúveis e pouco solúveis. Nesse trabalho, foram realizados ensaios em batelada usando o sulfato de sódio e de cálcio como fontes de sulfato e propionato como substrato para as BRS. Os melhores resultados para remoção de sulfato usando o gesso foram obtidos para uma razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,3$ e TDH de 1 dia, com 98% de remoção. Foi possível concluir a partir do estudo que pode-se obter níveis de remoção semelhantes para menores TDH, contudo a biomassa empregada deve ter um tempo hábil para adaptação para que essa eficiência seja alcançada (ROVATTI, 2000).

Kaufman *et al.* (1996) utilizaram o gesso gerado a partir de processo de descontaminação de efluente gasoso, como fonte de sulfato para BRS em um reator contínuo usando biomassa como fonte de carbono. Nesse estudo, os autores tinham por objetivo gerar a partir desses subprodutos, enxofre elementar e carbonato de cálcio. Esses autores obtiveram uma taxa de remoção de sulfato de $1,3 \text{KgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ para um TDH de 8h e $1,2 \text{g/L}$ de sulfato afluente. Foram obtidos valores de remoção de 100% e 70% para sulfato e DQO, respectivamente.

O sulfato de cálcio presente nos resíduos de demolição de placas de gesso usadas na construção civil foi utilizado como fonte de sulfato para as BRS em reatores contínuos. O substrato empregado durante esses estudos foi o etanol nos seguintes tipos de reatores: UASB, leito fluidizado inverso (IFB) e reator anaeróbico de membrana submersa (RMS). O etanol não foi detectado no efluente dos três tipos de reatores, apontando para uma utilização de 100%

do substrato. Em termos de remoção de sulfato foi observado uma maior eficiência para os reatores UASB e RMS, que obtiveram 82% e 80% respectivamente (KIJJANAPANICH *et al.*, 2013; KIJANAPANICH *et al.*, 2014). No estudo realizado por Kijjanapanich *et al.*, (2014), a formação de carbonato de cálcio foi observado em todos os experimentos. A formação desse subproduto pode levar à colmatção e a necessidade do posterior tratamento do CaCO_3 gerado (KIJJANAPANICH *et al.*, 2013). Contudo não houve colmatção nos reatores IFB e RMS, devido a elevada velocidade de recirculação do sistema no primeiro caso e à presença da membrana no segundo reator (KIJJANAPANICH *et al.*, 2013).

Como mostrado para o gesso, a biorredução de sulfato é uma alternativa promissora para o tratamento do fosfogesso, como recentemente observado por diferentes autores (AZABOU *et al.*, 2005; RZECZYCKA e BLASZCZYK, 2005; AZABOU *et al.*, 2007; WOLICKA, 2008; WOLICKA e BORKOWSKI, 2009; RZECZYCKA *et al.*, 2010; CASTILLO *et al.*, 2012).

Castillo *et al.* (2012) realizaram ensaios em batelada avaliando diferentes substratos orgânicos para o crescimento de BRS, usando fosfogesso como fonte de sulfato. Os três substratos avaliados foram: esterco de cavalo, grama e legumes, sendo que o esterco de cavalo gerou a maior redução do sulfato (61%). A remoção de metais como Fe, Cu, Zn e Cd na forma de sulfetos também foi avaliada, obtendo-se resultados satisfatórios com os três substratos (100%).

Em outro estudo, Wolicka (2008) obteve remoção de matéria orgânica entre 58% a 98% usando efluente da indústria de laticínios (contendo principalmente lactose, proteínas e lipídios) como substrato para as BRS. A concentração de FG usada foi de 2,5g/L para uma razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ igual a 0,72. A partir desse estudo, foi possível avaliar a viabilidade do uso de fosfogesso como fonte de sulfato para BRS usadas para tratar efluentes de elevada DQO, como o efluente da indústria de laticínios. Outro estudo visando à seleção de substratos alternativos para as BRS, crescendo na presença de fosfogesso foi o de Wolicka e Borkowski (2009), onde um efluente da indústria de laticínios (soro de leite) e lactose foram usados como substrato para o crescimento das BRS. Em todos os ensaios usando ambos os substratos (lactose ou soro de leite), observou-se atividade das BRS, havendo remoção de DQO e sulfato do FG. Para uma razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ igual a 1,0, obteve-se 53% de remoção de sulfato com o soro de leite e para o ensaio utilizando lactose como substrato, obteve-se remoção de 40%.

O uso de BRS para degradar matéria orgânica usando fosfogesso como fonte de sulfato, também foi estudado por Rzeczycka *et al.* (2010). Estes autores utilizaram esterco de porco e um meio sintético Postgate C para crescimento das BRS usando FG como fonte de sulfato. Os autores obtiveram remoções de sulfato variando entre 18% e 99%, para os ensaios utilizando meio sintético. A máxima remoção de sulfato no meio esterco de porco (98%) foi obtido sob a razão $DQO/SO_4^{2-} = 3,8$; por sua vez a menor remoção foi de 12% sob $DQO/SO_4^{2-} = 0,3$. Os autores concluíram que para o substrato utilizado (esterco de porco), a melhor razão DQO/SO_4^{2-} empregada para favorecer a remoção de sulfato estava entre 2,4 e 4,8.

Os estudos descritos anteriormente e que empregam o fosfogesso como fonte de sulfato para as BRS foram realizados em batelada. Na presente dissertação, investigou-se a remoção de sulfato em um sistema contínuo, de modo a compreender os parâmetros operacionais, uma vez que na literatura não foram encontrados trabalhos que abordassem o tratamento desse resíduo em reatores contínuos de redução de sulfato.

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

4.1 - Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado:

O reator utilizado neste estudo foi um reator do tipo Leito Fluidizado (RLF), apresentado na Figura 4.1. O mesmo estava localizado no laboratório de Bio&Hidrometalurgia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Possui 60 cm de altura, 5,6 cm de diâmetro e um volume útil de 1,28 L. Três portas para amostragem interna do reator, saída de gás e tanques dofluente e do efluente, completavam o sistema. A solução afluyente foi bombeada para o reator por uma bomba dosadora peristáltica (Milan BP-600) cuja vazão variou entre 2,8 L/d e 3,6 L/d. Foram adicionadas ao reator 150 gramas de carvão ativado granular como material suporte (diâmetro médio: 2,1mm; densidade: 1,63 g/cm³; área superficial: 566 m²/g). O reator foi inoculado previamente por Bertolino(2012), com 150 mL de lodo que continha 38g de sólido suspensos voláteis (SSV/L), proveniente de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) tratando esgoto doméstico. Uma segunda adição de 100 mL de lodo foi feita no 51º dia de operação com o sulfato de cálcio p.a, antes de se iniciar a fase a qual se estudou a relação DQO/SO₄²⁻. A biomassa foi recirculada a partir do topo do reator usando uma bomba de motor monofásico Nord com inversor de frequência Danfoss VLT 2800 (velocidade de recirculação de 3,9 m³.d), resultando em fluidização de cerca de 50% do leito fixo. O reator ficava em sala com temperatura controlada em 30±3°C, dentro de uma capela de exaustão devido à liberação do gás sulfídrico. Os efluentes foram amostrados e posteriormente descartados em solução de hipoclorito de sódio para desinfecção e o gases de saída foram borbulhados em solução de NaOH.

Figura 4-1 Reator de Leito Fluidizado



4.2 – Rotina de monitoramento do reator

Esta seção apresenta a rotina estabelecida para o monitoramento dos principais parâmetros físico-químicos do reator de leito fluidizado. Os procedimentos descritos a seguir foram adotados durante todo o desenvolvimento do trabalho.

O reator foi alimentado diariamente com meio de cultura POSTGATE C modificado, cuja composição é apresentada na tabela 4.1. O sulfato de cálcio p.a. foi utilizado do 1º ao 136º dia de experimento e o fosfogesso, do 137º até o 259º dia. A seguir, são apresentadas na tabela 4.2 a rotina de monitoramento e a frequência de amostragem.

Tabela 4-1 Composição do meio de cultura Postgate C modificado.

Componente/Condição	Composição (g/L)	Componente/Condição	Composição (g/L)
NaHCO ₃ p.a.	0,5 – 1,0	Gesso p.a.	3,2
NH ₄ Cl p.a.	1	Fosfogesso	10
MgSO ₄ .7H ₂ O p.a.	0,06	Lactato	0,64
FeSO ₄ .7H ₂ O p.a.	0,1	Glicerol	2,52
KH ₂ PO ₄	0,5	DQO teórica (90% glicerol/10% lactato)	5
Extrato de levedura p.a.	0,25	DQO/SO ₄ ²⁻	2,5

Tabela 4-2. Rotina de monitoramento.

Parâmetro	Pontos e Frequência de Amostragem		
	Afluente	Efluente	Interior do reator
Temperatura (°C)	Diária	Diária	1 x semana
pH	Diária	Diária	1 x semana
Eh	Diária	Diária	1 x semana
Sulfato (mg/L)	3 x semana	3 x semana	-
DQO total (mg/L)	2 x semana	2 x semana	-
Alcalinidade (mg/L)	2 x semana	2 x semana	1 x semana
Ácidos voláteis totais (mg/L)	2 x semana	2 x semana	-
Ácidos orgânicos (mg/L)	2 x semana	2 x semana	-
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	1 x semana	1 x semana	1x semana
População de BRS (NMP)	Ao final de cada fase		

4.3 – Planejamento experimental:

4.3.1 – Partida e ajustes do sistema:

Inicialmente na fase de partida, o reator foi mantido em operação por aproximadamente 4 meses, utilizando o sulfato de sódio como fonte de sulfato e glicerol p.a como fonte de carbono. As condições operacionais quando o reator operou nessas condições estão sumarizadas na tabela 4.3.

Tabela 4-3 - Condições operacionais em que o reator operou com sulfato de sódio p.a.

Duração (dias)	Relação DQO/SO ₄ ²⁻ g/g	Substrato	pH _{entrada}	A. B. entrada (mg/L)	TDH (h)	População de BRS (NMP células/mL)
127	2,5±0,5	100% DQO (Glicerol)	5,3±0,3	3,6±0,2	15±2,6	3,79x10 ⁹

A.B.: Alcalinidade a Bicarbonato (mgCaCO₃/L);

O reator foi operado e monitorado por 127 dias conforme o procedimento apresentada na seção 4.2, com a única ressalva de que o fosfato de potássio monobásico p.a. era adicionado na concentração de 0,5 g/L ao meio de cultura POSTGATE C modificado, ao invés do bicarbonato de sódio p.a. Após a estabilização do sistema nas condições descritas na tabela 4.3, substituiu-se o Na₂SO₄ p.a. pelo CaSO₄ p.a. como fonte de sulfato, e os experimentos prosseguiram de acordo com as condições apresentados na tabela 4.4

Tabela 4.4 – Condições experimentais durante os experimentos com sulfato de cálcio p.a. e fosfogesso.

Fase	Duração (dias)	Fonte de sulfato	DQO/SO ₄ ²⁻	TDH (h)	COA (g/L.d)	CSA (g/L.d)
Ajustes	0 - 51		2,2±0,3		11,66	3,95
A	52 – 60	Sulfato de cálcio p.a.	1,3±0,2	15±2,6	7,04	4,78
B	61 – 73		1,5±0,2		7,28	4,91
C	74 – 92		1,8±0,1		7,48	4,40
D	93 - 134		1,6±0,2		7,41	4,41
Fosfogesso A	135 – 206	Fosfogesso	1,8±0,3	15±2,6	7,49	3,86
Fosfogesso B	207 - 273		1,9±0,2	9,7±1,2	9,24	4,49

CSA = Carga desulfato aplicada; COA = Carga orgânica aplicada;

Posteriormente, durante a fase de ajustes, o sulfato de cálcio p.a. foi solubilizado no meio de cultura Postgate C modificado, obtendo a concentração de sulfato média de 1756±173 mg/L.

A partir do 52º dia, a mistura 90%/10% em DQO de glicerol/lactato foi usada como fonte de carbono. Reduziu-se a razão DQO/SO₄²⁻ do valor 2,2±0,3 para 1,3±0,2, para estimular a atividade sulfetogênica no reator

Após 136 dias de experimento com o sulfato de cálcio p.a., o fosfogesso foi adotado como fonte de sulfato. Durante essa etapa, estudaram-se os efeitos dos tempos de detenção hidráulica 15±2,6h e 9,7±1,2h sob a remoção de sulfato. Além disso, foram realizados os ensaio para determinação da curva DTR, descritos posteriormente (tópico 4.6). As condições operacionais do sistema utilizando o fosfogesso estão descritas na tabela 4.4

4.4 - Análises Físico-químicas:

As medidas de pH e Eh foram realizadas em um medidor digital de pH/milivolt DIGIMED, modelo DM-20 com eletrodo tipo escoamento DME-CV1 (para o Eh) e eletrodo combinado de platina modelo DMR-CP1 (para pH).

Para as análises de DQO, alíquotas do afluente e do efluente do reator eram acidificadas, purgadas com N₂ por 2 minutos para eliminar o H₂S em seguida diluída 10 vezes. Posteriormente foi realizada a digestão das amostras em um bloco digestor a 150°C, e a DQO foi analisada medindo-se a absorvância (600nm) em um espectrofotômetro UV/Vis (Hitachi – U2800A), conforme o método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2012).

Além das análises de DQO, a determinação dos sólidos suspensos voláteis (SSV) também foi realizada segundo o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2012).

Determinou-se a concentração de sulfato nas amostras a partir do conteúdo de enxofre total por ICP-OES e assumiu-se que o mesmo representa o sulfato do sistema. Para tal, as amostras do afluente do reator eram filtradas em membrana millipore com 0,45µm de porosidade e diluídas 100 vezes. Já para o efluente do reator eram adicionados cerca de 2 mL de solução de acetato de zinco, 2 mol/L, para precipitação do sulfeto. Em seguida, as amostras eram centrifugadas, filtradas em membrana millipore com 0,45µm de porosidade e diluídas 50 e 10 vezes, antes de serem enviadas para análise de enxofre no ICP-OES. O enxofre em solução foi então considerado como o sulfato não reduzido no biorreator.

A análise dos ácidos orgânicos (acetato, butirato, propionato) e do lactato residual foram realizadas por cromatografia de íons usando detector por condutividade. A alcalinidade a bicarbonato (AB) e os ácidos graxos voláteis (AGV's) foram determinados pelo método titrimétrico (Kapp), descrito por Buchauer (1998) *apud* van Haandel e Cavalcanti (2001). O método consiste em titular a amostra com ácido sulfúrico de normalidade padronizada até três valores de pH (5,0, 4,3 e 4,0).

A contagem de micro-organismos (BRS) foi realizada seguindo o procedimento dos tubos múltiplos ou número mais provável (APHA, 2012). A partir de uma alíquota do lodo proveniente do interior do reator juntamente com cerca de 1g do carvão ativado, foram realizadas, em triplicatas, 10 diluições seriadas em meio seletivo para BRS (Postgate C - (POSTGATE, 1979). Antes dos experimentos, os tubos foram esterilizados em autoclave (120°C, 1,5 atm, 20 min). Então, os tubos contendo os meios de cultura e o controle foram inoculados, purgados com N₂, fechados e incubados por 30 dias, a 35°C, em estufa microbiológica.

4.5 – Preparação e caracterização da amostra de fosfogesso (FG):

Inicialmente, uma amostra de FG de aproximadamente 15 kg foi levada para uma estufa sob temperatura de 50°C, para secagem do material. Posteriormente, o mesmo foi homogeneizado e foram retiradas amostras para a realização da caracterização e determinação do teor de sulfato de cálcio e outros elementos. A caracterização foi realizada a partir dos seguintes métodos analíticos: difração e fluorescência de raio-X e análise dos metais por ICP-OES.

A partir da análise química, definiu-se a quantidade de 10 g/L de FG adicionada a alimentação do reator. Para isso, essa massa de FG era solubilizada juntamente com os outros reagentes do meio de cultura Postgate C modificado em um volume de 4 L. Esse procedimento gerava uma solução saturada em sulfato cujo sobrenadante era bombeado para o reator.

4.6 - Determinação do TDH real

O tempo de detenção hidráulica real foi determinado usando o ensaio de estímulo - resposta. Este procedimento foi realizado ao final de cada fase do estudo com o fosfogesso, e consistiu em injetar instantaneamente uma massa de 2 g do traçador cloreto de lítio no reator e medir a concentração do mesmo na saída do efluente durante 48 horas através de amostragens periódicas. O lítio presente na solução foi determinado por emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES. A partir dos resultados de concentração do traçador ao longo do tempo foi possível construir a curva de distribuição do tempo de residência (DTR) e pelo cálculo da área sob curva, determinar o TDH real do reator.

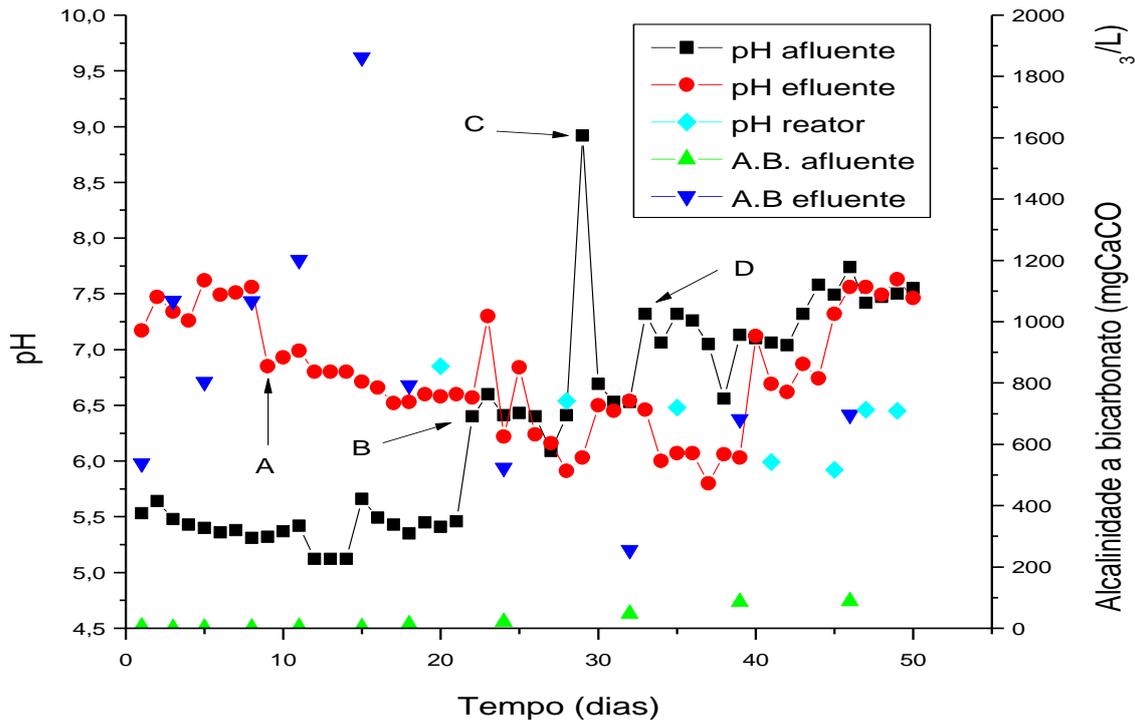
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1 – Considerações práticas a cerca do uso do gesso p.a. como fonte de sulfato para as BRS:

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes ao período inicial onde o sulfato de cálcio p.a. foi adotado como fonte de sulfato para as BRS. Além disso, algumas implicações práticas a cerca do uso deste reagente na solução afluyente ao reator são apresentadas e discutidas.

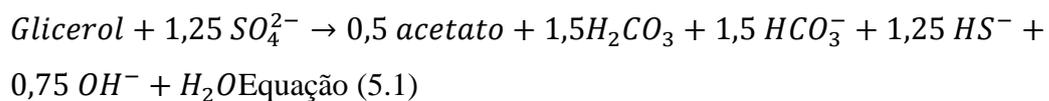
A figura 5.1 apresenta a variação do pH durante os 50 primeiros dias de uso do sulfato de cálcio p.a como fonte de sulfato, sob as condições operacionais do RLF apresentadas na tabelas4.4, ajustes. As letras indicam os principais eventos que ocorreram durante esse período e cada ponto está relacionado a uma medida de pH.

Figura 5-1: Monitoramento diário do pH durante os 50 primeiros dias de experimento com o sulfato de cálcio p.a. (Condições operacionais: TDH=15±2,6h; 100% Glicerol - DQO/SO₄²⁻=2,2; SO₄²⁻(entrada)=1756±173 mg/L; 27±3 °C).



De acordo com a figura 5.1, a partir do 8º dia do uso do gesso p.a. (evento A), observou-se uma queda no pH do efluente de $7,46 \pm 0,31$ para $6,71 \pm 0,25$, como discutido a seguir.

Inicialmente, a oxidação incompleta do substrato durante a biorredução do sulfato, leva à formação de íons carbonato (Equação 5.1), mantendo o pH acima de 7,2.



Com a adição do gesso solubilizado, ocorre a formação de carbonato de cálcio (reação 5.2) dentro do reator, consumindo a alcalinidade que é responsável pelo tamponamento do sistema.



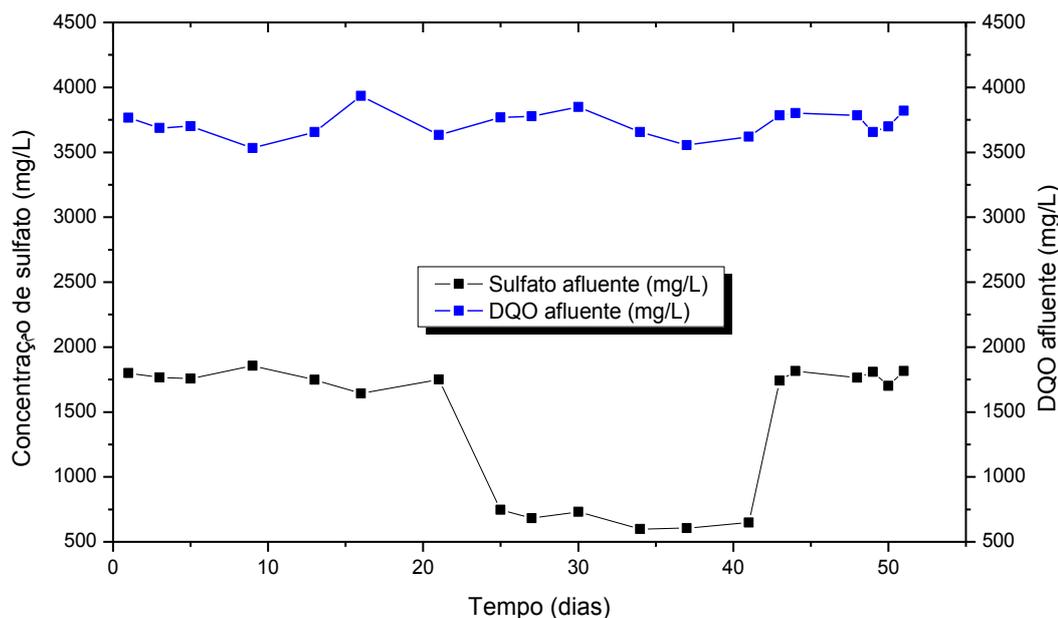
O monitoramento da alcalinidade realizado durante essa fase apontou para uma diminuição da A.B. do efluente quando o sulfato de cálcio p.a. passou a ser usado como fonte de sulfato em substituição ao sulfato de sódio p.a. (valores médios de $1342,9 \pm 335,8$ mgCaCO₃/L para $803,5 \pm 407,8$ mgCaCO₃/L). Além disso, a concentração média de cálcio reduziu-se de 782 ± 211 mg/L no afluente para 435 ± 189 mg/L no efluente do reator a medida em que o CaCO₃ era formado. Essa hipótese pode ser reforçada pelo difratograma do sólido presente no efluente do reator (ver anexo I), que confirmou a presença de carbonato de cálcio no mesmo.

A formação de carbonato de cálcio já foi observado em outros sistemas envolvendo BRS e íons cálcio, como por exemplo em processos naturais de precipitação de calcita e dolomita e outros ciclos biogeoquímicos de nutrientes (WRIGHT E WACEY, 2005; CHEN *et al.*, 2010 e GALLAGHER *et al.*, 2012). Além disso, autores como Selvaraj, (1996), Kim *et al.*, (2003), Kijjanapanichet *et al.*, (2013, 2014) observaram a formação do carbonato de cálcio em estudos conduzidos com BRS no tratamento de efluentes contendo íons cálcio.

Para manter a operação do reator de forma estável, foi necessária a adição de alcalinidade na forma de bicarbonato de sódio à solução afluente do reator (0,5 g/L), o que elevou o pH de entrada para 6,5 no 22º dia de operação (evento B – figura 5.1). Entretanto, o aumento do pH de entrada resultou na formação de fosfato bibásico a partir de sua forma monobásica (H₂PO₄⁻ a HPO₄²⁻) (usado no meio de cultura Postgate), o que acarretou a precipitação de compostos insolúveis com ferro e/ou o cálcio presentes no sistema. Esse fato foi hipotetizado pois houve diminuição da solubilidade do gesso, e por consequência, da concentração de íons sulfato na solução saturada afluente ao sistema. De acordo com a figura 5.2, a concentração de sulfato alimentada reduziu-se de cerca de 1700 mg/L para aproximadamente 750 mg/L no 22º

dia desta fase, e por isso a quantidade de substrato orgânico presente no sistema estava em excesso em relação ao sulfato, levando a uma razão DQO/SO₄²⁻ em torno de 5.

Figura 5.2 – Concentração de sulfato e DQO afluente durante os 50 primeiros dias de experimento com o sulfato de cálcio p.a (Condições operacionais: TDH = 15±2,6h; 100% Glicerol - DQO/SO₄²⁻ = 2,2; SO₄²⁻ (entrada)=1756±173 mg/L; 27±3 °C).



O inesperado aumento da razão DQO/SO₄²⁻ a partir do 22º dia pode ter favorecido o predomínio da rota metabólica fermentativa durante a degradação do substrato. Esse fato pode ser sugerido pois as análises de ácidos orgânicos apresentaram a partir do 23º dia do uso do sulfato de cálcio p.a valores elevados, 1970,55 mg/L e 1282,3 mg/L, respectivamente, para acetato e propionato, esse último indicativo de fermentação. Além disso, houve diminuição da população de BRS (aderidas ao carvão + presentes na fase líquida) de 1,87x10⁹ células/mL durante o uso do sulfato de sódio p.a. para 2,35x10⁵ células /mL, usando o sulfato de cálcio p.a,o que reduziu as remoções médias para 15±2% e 32±5%, respectivamente para sulfato e DQO. Como consequência, a taxa de remoção específica de sulfato obtida para essa etapa foi de apenas 0,019±0,002 gSO₄²⁻/gSSV.d.

Para contornar esse problema, (i) adicionou-se alcalinidade na forma de carbonato de sódio diretamente dentro do reator no 29º dia, para neutralizar a acidez gerada (evento

C – figura 5.1); (ii) o fosfato monobásico foi retirado da solução de alimentação e (iii) aumentou-se a concentração de bicarbonato de sódio afluyente para 1 g/L a partir do 33º dia (evento D – figura 5.1). O procedimento (ii) foi realizado para que não ocorresse a precipitação de fosfatos no tanque de alimentação, sendo que o fosfato monobásico passou a ser adicionado diretamente dentro do reator 1 vez por semana.

A literatura não aponta para a necessidade de tamponamento em sistemas batelada na presença desulfato de cálcio como fonte de sulfato (Selvaraj, 1996; Ghigliazza *et al.*, 2000; Azabouet *et al.*, 2005; Azabouet *et al.*, 2007; Wolicka, 2008; Wolicka e Borkowsky, 2009; Rzczycka *et al.*, 2010; Castillo *et al.*, 2012), e para sistemas contínuos não existem estudos prévios. Os resultados obtidos durante esta etapa apontam para a necessidade do tamponamento no sistema, adicionando alcalinidade na alimentação, devido a precipitação de carbonato de cálcio no reator, como sugerido pela difratometria de raios-X.

5.2 – Operação contínua usando gesso p.a. como fonte de sulfato.

5.2.1 Efeito da razão DQO/SO₄²⁻ no desempenho do RLF.

Como apresentado na seção 5.1, a queda na solubilidade do gesso resultou em elevadas relações DQO/SO₄²⁻ no reator. Para estimular a atividade sulfetogênica e reativar o reator, decidiu-se reduzir a DQO de entrada no reator a partir do 52º dia de operação usando o gesso p.a. A tabela 5.2 apresenta os resultados dos experimentos para razões DQO/SO₄²⁻ iguais a 1,3; 1,5; 1,8 e 1,6. Estes valores foram determinados a partir das concentrações de DQO e sulfato no afluyente do reator.

- 1 Tabela 5-1 Resultados obtidos durante as diferentes fases dos experimentos com o sulfato de cálcio p.a.(Condições operacionais: TDH =
 2 15±2,6h; 90%/10% Glicerol/Lactato; 27±3 °C).

Fase	Duração (dias)	DQO/SO ₄ ²⁻	AFLUENTE		EFLUENTE					3
			DQO (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DQO (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Remoção SO ₄ ²⁻ (%)	AGV's (mg/L)	A.B. (mg/L)	pH
A	9	1,3±0,2	2482±206	1949±59	1656±44	1279±24	36±12	2413±106	1416±9	7,83±0,19
B	13	1,5±0,2	3307±158	1956±25	1225±26	747±90	64±5	1038±53	793±51	7,70±0,15
C	18	1,8±0,1	3431±121	1886±90	1963±73	515±36	72±16	930±63	801±51	7,70±0,22
D	41	1,6±0,2	3315±145	1990±13	1732±89	583±88	69±9	1619±154	803±23	7,86±0,12

10

De acordo com a tabela 5.2, durante a fase A, sob uma carga volumétrica de sulfato de 4,78 gSO₄²⁻/L.de uma carga orgânica aplicada de 7,04 g/L.d,foi obtida uma remoção de 36,88±12,68% do sulfato e a concentração residual do íon foi de 1279,83±247,20 mgSO₄²⁻/L. Outros trabalhos utilizando o mesmo tipo de reator sob a mesma DQO/SO₄²⁻, porém usando diferentes substratos (lactato –Gungoret *et al.*, 2010; etanol/lactato –Nevataloet *et al.*, 2010; lixiviado de aterro sanitário–Sahinkayaet *et al.*, 2013), obtiveram resultados para a remoção de sulfato na ordem de 85%, 96% e 90%, respectivamente. Entretanto, o baixo valor de remoção encontrado no presente estudo pode ser justificado pela limitada concentração de substrato no sistema, uma vez que usando o glicerol como fonte de carbono, as melhores eficiências são obtidas para razões DQO/SO₄²⁻ próximas a 2,2(BERTOLINO *et al.*, 2014).

A remoção de sulfato durante a fase B,sob uma carga volumétrica de sulfato de 4,91 gSO₄²⁻/L.de uma carga orgânica aplicada de 7,18 g/L.d,foi de 64,77±5,28%, e a concentração de sulfato residual atingiu 747,56±90,66 mgSO₄²⁻/L. Esses valores de remoção são superiores aos obtidos durante a fase anterior, o que pode ser justificado pelo aumento da concentração do substrato no sistema, uma vez que o aumento da razão DQO/SO₄²⁻ contribui para uma maior remoção de sulfato (SAHINKAYA *et al.*, 2011). Contudo, a quantidade de substrato presente ainda é menor do que a exigida estequiometricamente para promover a redução de 2,0g/L de sulfato, de acordo com as equações 5.1 e 5.2.

Durante a fase C, sob uma razão DQO/SO₄²⁻= 1,8, a remoção de sulfato média obtida foi de 72,06±16,37%. Esse valor correspondeu a uma concentração de sulfato residual médio de 515,92±316,45 mgSO₄²⁻/L. Em comparação aos resultados obtidos nas duas fases anteriores (A e B), os obtidos nessa etapa foram os melhores em termos de remoção de sulfato e concentração residual do ânion no efluente. Esse aumento pode ser atribuído novamente à maior disponibilidade de substrato orgânico (carga orgânica aplicada de 7,48 g/L.d). Além disso, razão DQO/SO₄²⁻ próxima a 2,0 favorece a bio-redução do sulfato pelas BRS usando o glicerol como substrato (BERTOLINO, 2012). Para a fase D, os valores de remoção de sulfato e concentraçãode sulfato residual são 69,02±9,88% e 583,71±188,70mgSO₄²⁻/L, respectivamente.

A população de BRS foi determinada através da metodologia dos tubos múltiplos (Número mais provável – NMP). A partir desses resultados, foi possível avaliar o efeito de parâmetros operacionais como a razão DQO/SO₄²⁻ na população de BRS presente no reator. Para isso, foi necessário contabilizar também as BRS aderidas ao carvão ativado. Também foi determinada a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) durante os experimentos. Esse resultados estão apresentados na tabela 5.3:

Tabela 5-3 Resultados obtidos durante as diferentes fases dos experimentos com o sulfato de cálcio p.a. (A fase pré-gesso está relacionada ao período de operação entre o 1º e 51º dia, onde o substrato orgânico era somente glicerol; Condições operacionais: TDH = 15±2,6h; 90%/10% Glicerol/Lactato; 27±3 °C).

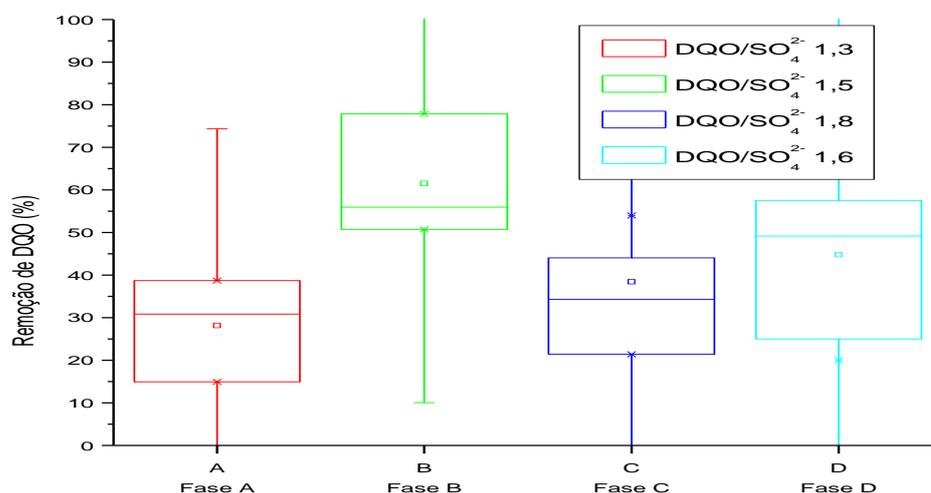
	Fase (DQO/SO ₄ ²⁻)	População de BRS (células/mL)	Sólidos Suspensos Voláteis (g/L)	Taxa específica de remoção de sulfato (gSO ₄ ²⁻ /gSSV.d)
Gesso	Pré-gesso (2,2)	2,35 x 10 ⁵	16,8	0,019±0,002
P.A	A (1,3)	1,98 x 10 ⁷	15	0,071±0,03
	B (1,5)	2,56 x 10 ⁸	14,9	0,130±0,01
	C (1,8)	5,4 x 10 ⁸	18	0,122±0,03
	D (1,6)	4,3 x 10 ⁷	16	0,141±0,12

Os valores apresentados na tabela 5.3 para a taxa específica de remoção de sulfato, são superiores aos encontrados por Bertolino *et al.*, (2014) em condições operacionais semelhantes. Esses autores utilizando uma razão DQO/SO₄²⁻ = 2,2, obtiveram taxa específica de remoção de sulfato de 0,172±0,010 gSO₄²⁻/gSSV.d.

Os valores da concentração para sólidos suspensos voláteis (SSV) aumentaram com a razão DQO/SO₄²⁻, apresentando maior valor para razão 1,8. Esse aumento da concentração está associado à maior atividade de microrganismos, o que é evidenciado pelo acréscimo da população de BRS (aumentou de 2,35 x 10⁵ células/mL na fase A, para 5,4 x 10⁸ células/mL na fase D). Bertolino *et al.*, (2014), utilizando somente glicerol como fonte de carbono observaram uma concentração de SSV em torno de 25 g/L.

A figura 5.3 apresenta a remoção de DQO nas diferentes razões DQO/SO₄²⁻.

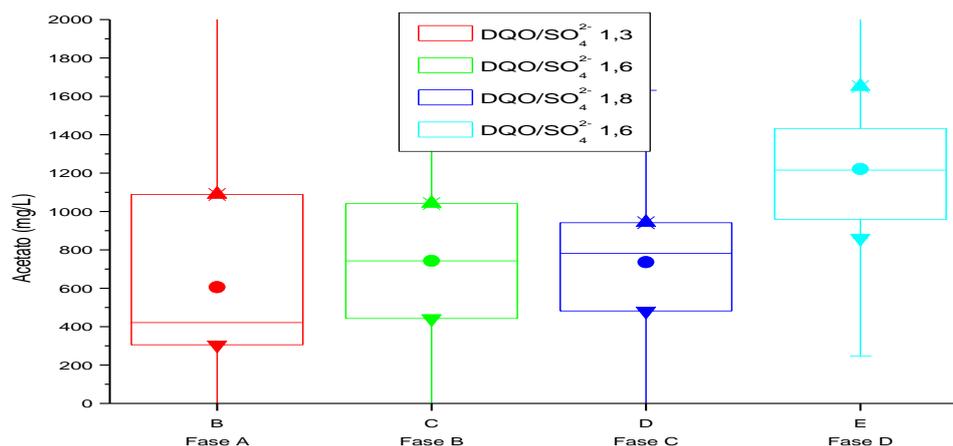
Figura 5.3 – Remoção de DQO nas diferentes razões DQO/SO₄²⁻-(Condições experimentais: fase A DQO/SO₄²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO₄²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO₄²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO₄²⁻ = 1,6; TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C).



Os valores obtidos para remoção de DQO nesse trabalho (em média 30%, 63%, 33% e 49%, respectivamente para as DQO/SO₄²⁻ 1,3, 1,5, 1,8 e 1,6) são menores, do que os observados em outros trabalhos envolvendo reatores de leito fluidizado encontrados na literatura. GUNGOR (2010), utilizando lactato como substrato, obteve valores de remoção na faixa de 87 – 95%, sob uma razão DQO/SO₄²⁻ = 1,85. SAHINKAYA *et al.* (2013) conduziram experimentos em reatores de leito fluidizado e obtiveram remoção de DQO de 95% para etanol sob uma razão DQO/SO₄²⁻ de 1,4.

A diferença na média de remoção de DQO entre as fase B e D pode estar associada à menor população de BRS na última (tabela 5.2). Estes valores da remoção de DQO apontam para a oxidação incompleta do substrato, o que é confirmado pela presença de acetato. A formação deste tipo de subproduto também está relacionado ao fato de que nem todos os elétrons envolvidos na oxidação do substrato orgânico são direcionados para o íon sulfato, sendo parte deles envolvidos na formação dos ácidos orgânicos (MUYZER e STAMS, 2008). O acúmulo de acetato ao longo do período operacional corrobora com essa afirmativa, uma vez que o mesmo foi detectado durante todas as etapas operacionais, de acordo com a figura 5.4.

Figura 5-4 - Variação da concentração de acetato nas diferentes fases (Condições experimentais: fase A DQO/SO₄²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO₄²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO₄²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO₄²⁻ = 1,6; TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C).

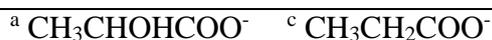


Apesar dos valores médios de remoção de sulfato obtidos durante as fases A e B serem menores que os valores obtidos nas fases C e D, a concentração média de acetato foi semelhante nas fases A, B e C (em média 500 mg/L, 670 mg/L, 700 mg/L, respectivamente), exceto na fase D que apresentou valores superiores (em média 1200 mg/L de acetato). Não foi detectado propionato no sistema em nenhuma das fases estudadas. A degradação da mistura de substratos (glicerol/lactato) procede através de uma relação sintrófica, pois as BRS não são capazes de utilizar diretamente o glicerol como fonte de carbono, então é necessária a presença de bactérias fermentativas (BF) para que este substrato seja metabolizado a intermediários que possam ser utilizados pelas BRS como o 1,3 propanodiol e hidroxipropionato (QATIBI *et al.*, 1991; DINKEL *et al.*, 2010; BERTOLINO *et al.*, 2014). A presença do 1,3 propanodiol no reator foi observada corroborando essa hipótese. As reações possíveis durante esse processo estão sumarizadas na tabela 5.4.

Tabela 5-4 Reações de interesse nesse sistema.

Reação química	ΔG_0 (KJ)
----------------	-------------------

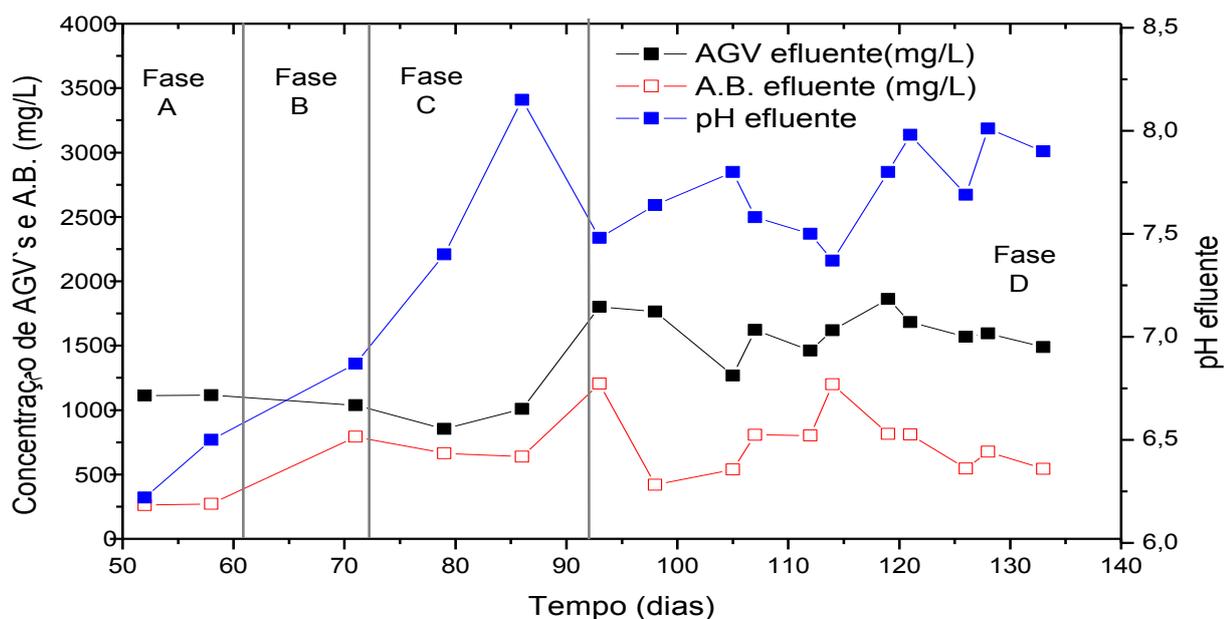
1	$2 \text{ lactato}^{\text{a}} \rightarrow 1,5 \text{ acetato}^{\text{b}} + \text{H}^+$	-56,5
2	$3 \text{ lactato} \rightarrow \text{acetato} + 2 \text{ propionato}^{\text{c}} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-169,7
3	$\text{glicerol}^{\text{d}} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{acetato} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{ H}^+ + 3 \text{ H}_2$	-73,2



O fluxo de elétrons durante o processo de redução de sulfato variou com a razão DQO/SO₄²⁻. Durante a fase A (DQO/SO₄²⁻= 1,3, tabela 4.4), para uma população de BRS de 1,98x10⁷ NMP/mL (células livre + aderidas no carvão), 48% da matéria orgânica oxidada foi utilizada para remoção de 36% do sulfato. Na fase B (DQO/SO₄²⁻= 1,5, tabela 4.4), houve um aumento na utilização da matéria orgânica pelas BRS (78%), fato que pode estar relacionado ao aumento da população de BRS para 2,56x10⁸ NMP/mL e acréscimo da remoção de sulfato para 64%. Para a fase C (DQO/SO₄²⁻= 1,8, tabela 4.4), foi observado um ligeiro aumento na utilização do substrato orgânico, correspondendo a 79% de remoção da DQO. Além disso, houve aumento na remoção de sulfato para 72% e da população de BRS para 5,4x10⁸ NMP/mL. A fase D (DQO/SO₄²⁻= 1,6, tabela 4.4), apresentou 69% da matéria orgânica sendo utilizada por uma população de BRS de 4,3x10⁷ NMP/mL, alcançando remoção de 69% do sulfato.

A figura 5.5 apresenta o perfil dos AGV's, alcalinidade e pH do efluente durante o período de estudos envolvendo diferentes razões DQO/SO₄²⁻.

Figura 5-5 Monitoramento dos AGV's, alcalinidade e pH do efluente ao longo dos experimentos (As barras verticais indicam as mudanças de fase de acordo com a razão DQO/SO₄²⁻: fase A DQO/SO₄²⁻ = 1,3; fase B DQO/SO₄²⁻ = 1,5; fase C DQO/SO₄²⁻ = 1,8; fase D DQO/SO₄²⁻ = 1,6) Condições experimentais: TDH 15±2,6h; temperatura 28±2°C.



Como apresentado na figura 5.5, apesar do sistema apresentar uma grande variação na concentração de AGV's nesta etapa do estudo (variando de 3712,44 mg/L a 852,928 mg/L), o pH do sistema se manteve, durante as fases C e D, numa faixa neutra ($7,81 \pm 0,19$), favorecendo o desenvolvimentos das BRS. De acordo com a figura 5.5, a partir do 73º dia de experimento, na fase C para uma razão $DQO/SO_4^{2-} = 1,8$, foi observado um aumento no pH do efluente de 6,7 para 7,3. Este fato está relacionado a maior atividade das BRS (Nevatalo, 2010), o que é evidenciado pelo aumento na população das BRS de $1,98 \times 10^7$ células/mL na fase B ($DQO/SO_4^{2-} = 1,6$) para $5,4 \times 10^8$ células/mL na fase C ($DQO/SO_4^{2-} = 1,8$). Os valores para Eh do sistema se mantiveram numa faixa constante ao longo dos experimentos ($Eh -259 \pm 91$), o que comprova a eficácia do processo de tamponamento do sistema. Os valores de pH obtidos estão em consonância com outros trabalhos da literatura que utilizaram condições operacionais semelhantes (NEVATALO *et al.*, 2010; CIRIK *et al.*, 2013; SAHINKAYA *et al.*, 2013).

Após a estabilização do reator utilizando gesso p.a, foram iniciados os ensaios com fosfogesso, como descrito a seguir.

5.3 – Caracterização da amostra de fosfogesso:

A análise de fluorescência de raio-X identificou de forma qualitativa a presença dos elementos Y, Ca, S, Rh, K, Ba, Ti, Ce, Nd, Fe, Sr, Zr, Nb, na amostra de FG. A partir desses resultados, juntamente com as informações quantitativas obtidas pela espectrometria de emissão atômica, foi possível determinar os teores dos elementos (Al, Cd, Fe, K, Mg, P, Si e Sr) na amostra de fosfogesso. A tabela 5.5 apresenta os elementos constituintes e seus respectivos teores.

Tabela 5.5 - Composição química da amostra de fosfogesso, como indicada pela técnica de emissão atômica (os valores encontrados foram convertidos em termos dos óxidos mais abundantes dos elementos correspondentes).

Elemento Químico	Teor (%)
Alumínio (Al ₂ O ₃)	0,20
Cálcio (CaO)	28,46
Cádmio (CdO)	1,15
Ferro (Fe ₂ O ₃)	0,31
Potássio (K ₂ O)	4,12
Magnésio (MgO)	0,04
Fósforo (PO ₄)	3,65
Enxofre (SO ₄)	56,21
Silício (SiO ₂)	6,13
Estrôncio (SrO)	0,20

A partir das análises por ICP-OES e difração de raio-X, foi possível identificar que a principal fase cristalina do FG é o sulfato de cálcio di-hidratado (86% –anexo II).

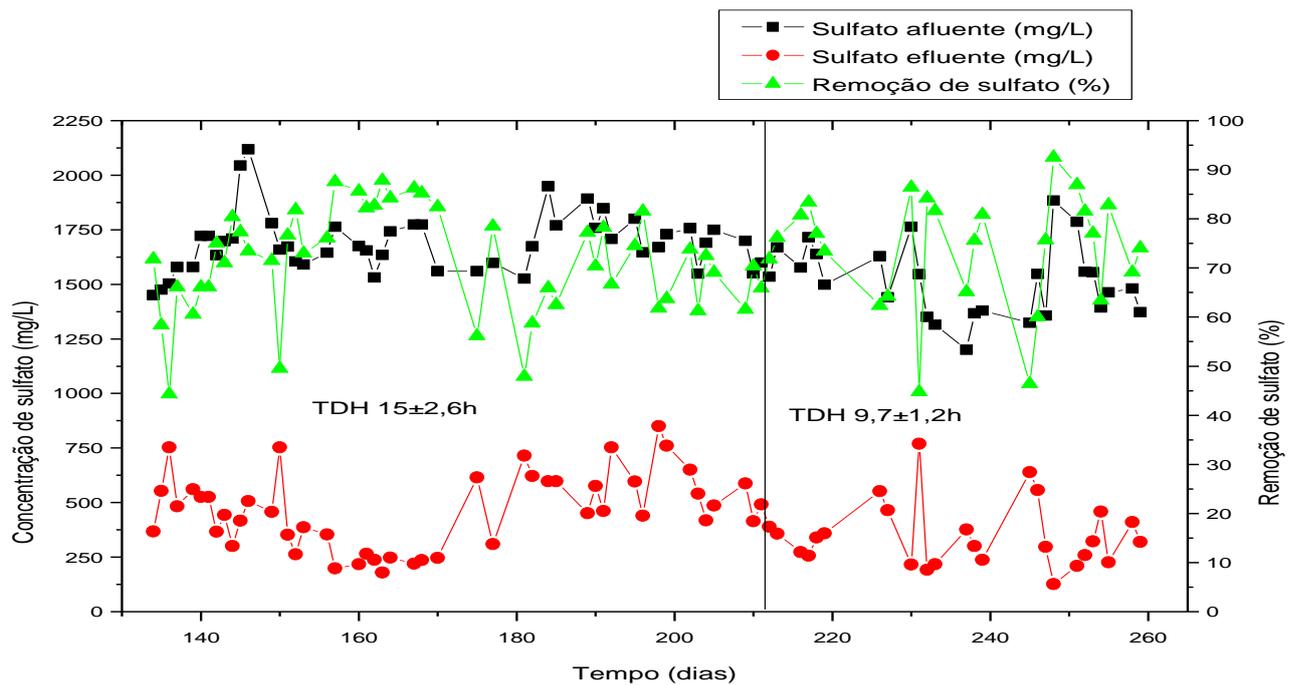
5.4 – Operação contínua usando fosfogesso como fonte de sulfato:

Após 136 dias de ensaio, o gesso p.a. foi substituído pelo fosfogesso no meio de cultura para as BRS. A influência dos tempos de detenção hidráulica de $15 \pm 2,6$ horas e $9,7 \pm 1,2$ horas na remoção de sulfato a partir do fosfogesso usando o reator de leito fluidizado, são descritos na seção 5.4.1

5.4.1 – Efeito do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH).

A figura 5.6 apresenta o monitoramento da concentração do íon sulfato ao longo do tempo para as fases com TDH iguais a $15\pm 2,6h$ e $9,7\pm 1,2h$.

Figura 5-6: Monitoramento da concentração do sulfato ao longo do tempo (a barra vertical indica a mudança de fase de acordo com o TDH de $15\pm 2,6h$ e $9,7\pm 1,2h$; DQO/SO₄²⁻ = 1,9; temperatura $28\pm 3^{\circ}C$).



Para os TDH $15\pm 2,6h$ e $9,7\pm 1,2h$, as carga volumétricas de sulfato aplicadas foram, respectivamente, $3,86gSO_4^{2-}/L.d$ e $4,49gSO_4^{2-}/L.d$ e foram alcançadas remoções de sulfato em média de $73\pm 11\%$ e $75\pm 12\%$. A tabela 5.6 apresenta os principais resultados obtidos durante essa fase.

Tabela 5-6. Resultados obtidos durante a fase fosfogesso (Condições experimentais: DQO/SO₄²⁻ 1,9; TDH 15±2,6h e 9,7±1,2h; 28±3°C).

	TDH	15±2,6h	9,7±1,2h
Fosfogesso Efluente	SO ₄ ²⁻ residual (mg/L)	429±184	334±185
	Remoção de sulfato (%)	73±11	75±12
	pH efluente	7,85±0,11	7,4±0,15
	Alcalinidade bicarbonato (mg/L)	937±241	743±186
	Concentração de AGV's (mg/L)	1619±167	1656±268
	DQO efluente (mg/L)	1465±424	1342±208
	Remoção de DQO (%)	53±10	55±7
	Concentração acetato (mg/L)	1118±254	989±216
	População de BRS (células/mL)	4,6x10 ⁷	6,89x10 ⁷
	SSV (g/L)	17,5±1,1	15,8±0,7

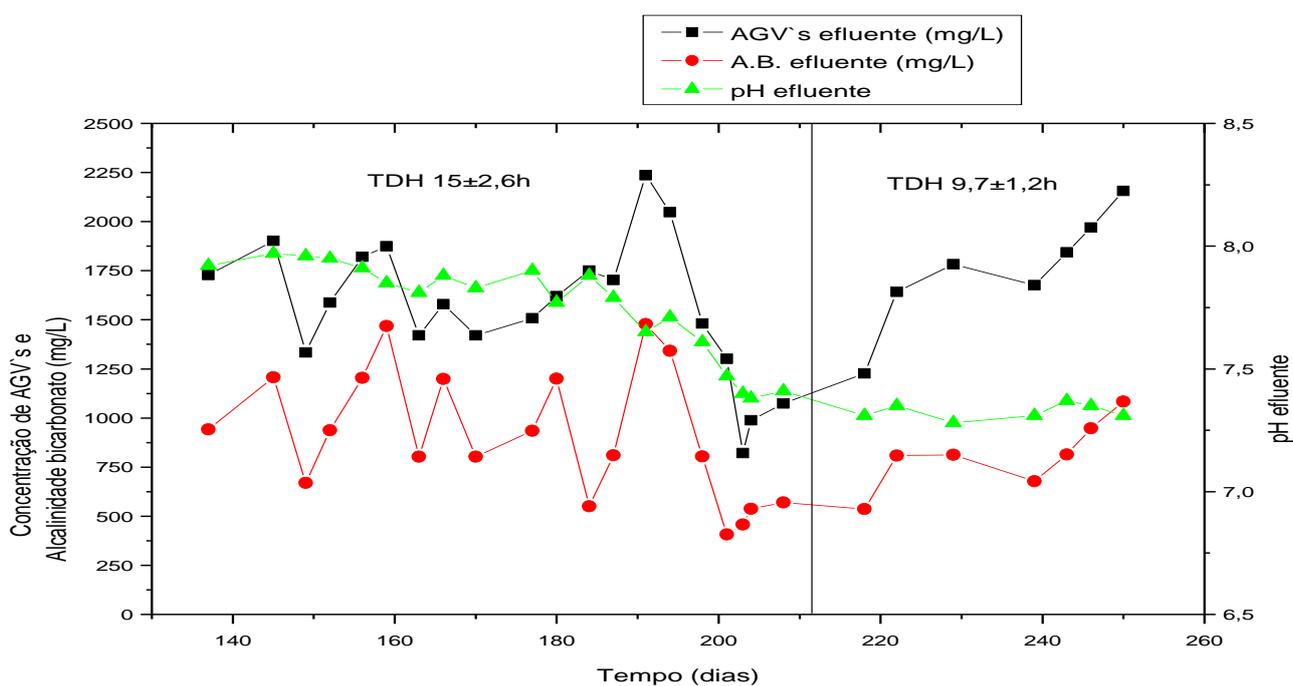
De acordo com a tabela 5.6, a concentração residual média de sulfato atingiu valores de 429±184 mg/L e 334±185 mg/L, respectivamente, para 15±2,6h e 9,7±1,2h de TDH. Em ambos os valores de TDH, foram observadas em algumas amostras, concentrações de sulfato no efluente abaixo dos padrões de água classe II estabelecidos pelo CONAMA 357/2005 para esse íon (250 mg/L).

Em relação à população de BRS presente no reator, a contagem de micro-organismos realizada pelo método dos tubos múltiplos (Número Mais Provável – NMP), não sofreu variação significativa e foi de 4,6x10⁷ células/mL para 6,89x10⁷ células/mL, para os TDH 15±2,6h e 9,7±1,2h, respectivamente. Bertolino *et al.*, (2014) obtiveram, utilizando o glicerol como substrato sob TDH 10h e DQO/SO₄²⁻ = 2,2, resultados de remoção de sulfato em torno de 90%. No trabalho desses autores, foi aplicada uma carga volumétrica de sulfato de 5,76 gSO₄²⁻/L.d comparado com 3,86 gSO₄²⁻/L.d utilizado no presente estudo. A população de BRS no trabalho de Bertolino *et al.*, (2014) era em torno de 10⁹ células/mL, o que pode explicar a diferença na remoção de sulfato, quando comparada com o presente estudo (remoção de sulfato 73±11% para TDH 15±2,6h e população de BRS de 4,6x10⁷ células/mL; remoção de sulfato de 75±12% para TDH 9,7±1,2h e população de BRS de 6,8x10⁷ células/mL).

Durante os experimentos com o fosfogesso, o pH manteve-se na faixa de neutralidade (7,85±0,11). Entretanto, de acordo com a tabela 5.6 e a figura 5.7, houve uma ligeira queda no pH do efluente (7,85±0,11 para 7,4±0,15), quando comparados os

valores de TDH $15 \pm 2,6h$ e $9,7 \pm 1,2h$. A alcalinidade média do efluente para os TDH estudados não apresentou diferença (937 ± 241 mg/L e 743 ± 186 mg/L, para $15 \pm 2,6h$ e $9,7 \pm 1,2h$, respectivamente). A figura 5.6 mostra a relação entre a concentração de alcalinidade bicarbonato e AGV's com o pH do sistema.

Figura 5-7 Monitoramento dos AGV's, alcalinidade e pH ao longo dos experimentos com fosfogesso. (A barra vertical representa a mudança do TDH do sistema. TDH = $15 \pm 2,6h$ e TDH $9,7 \pm 1,2h$; DQO/SO₄²⁻ = 1,8; Temperatura = 29 ± 2 °C).



A remoção de DQO apresentou valores médios de $53 \pm 10\%$ e $55 \pm 7\%$ para os TDH de $15 \pm 2,6h$ e $9,7 \pm 1,2h$, respectivamente. Kaufman *et al.*, 1996 obtiveram remoção de DQO em torno de 70%, sob um TDH de 8h, utilizando um reator UASB tratando gesso proveniente do tratamento de efluente gasoso, e lodo de esgoto como fonte de carbono. Sahinkaya *et al.*, (2013) observaram remoção de sulfato de 95%, utilizando etanol como substrato, para TDH de 10h, e posteriormente no mesmo trabalho, obtiveram 86% de remoção de DQO utilizando como substrato uma mistura de 50% etanol/50% chorume para o mesmo TDH. Ciriket *et al.*, (2013) e Gungor (2010) também obtiveram valores superiores para a remoção de DQO sob os TDH 10h e 8h (97% e 80%; 70% e 90%, respectivamente). Além disso, o efluente do reator de leito fluidizado utilizado no presente estudo, apresentou elevadas concentrações de acetato (1118 ± 138 mg/L e 989 ± 216 mg/L), o que corrobora com a presença de elevada DQO residual.

Essacaracterística no efluente, sugere a necessidade de uma etapa posterior visando o seu polimento.

A tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos por alguns autores que investigaram o uso de substratos alternativos para a remoção de sulfato, em reatores de leito fluidizado. Apesar de apresentar menores valores para a remoção de sulfato quando comparado ao trabalho de Bertolino *et al.*, 2014, os resultados obtidos no presente estudo são os primeiros a demonstrar o uso do fosfogesso como fonte de sulfato para BRS em sistemas contínuos.

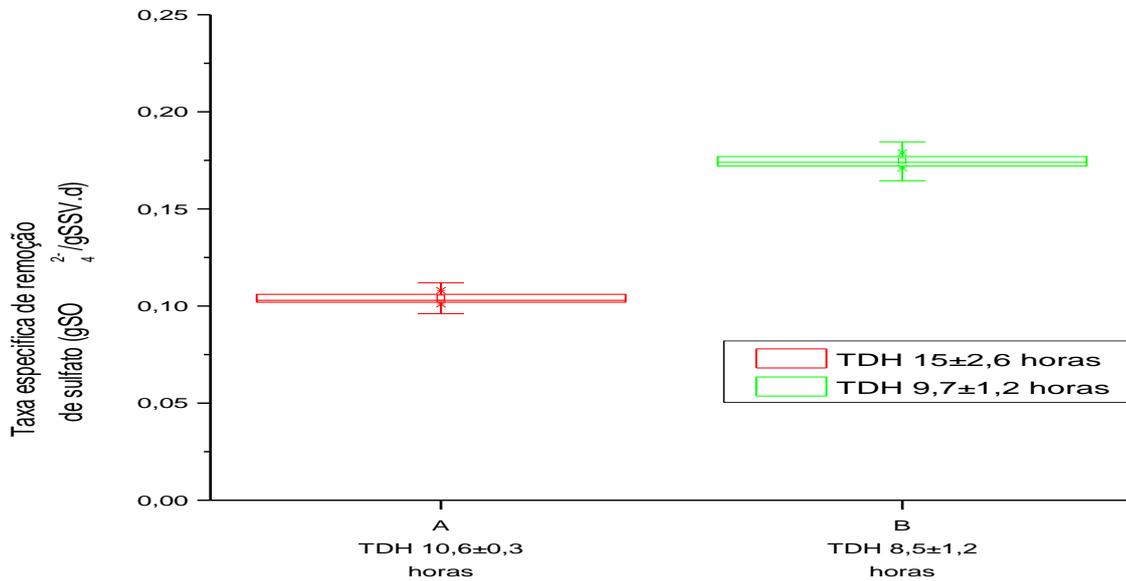
Tabela 5-7 Trabalhos de remoção de sulfato usando substratos alternativos em reatores de leito fluidizado.

Autor	Substrato	Fonte de sulfato	DQO/SO ₄ ²⁻	TDH	Remoção de sulfato (%)	Remoção de DQO (%)
GUNGOR (2010)	Etanol	Na ₂ SO ₄	0,85	10 h	60	86
SAHINKAYA et al. (2013)	Etanol	Na ₂ SO ₄	1	1 dia	96	95
	Etanol:chorume				60	85
BERTOLINO et al. (2014)	Glicerol	Na ₂ SO ₄	2,5	10 h	90	55
Esse trabalho	90% glicerol:10% lactato	Fosfogesso	1,8	15±2,6 h	73	53
				9,7±1,2h	75	55

Durante a fase na qual o fosfogesso foi utilizado, as concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) apresentaram ligeiro aumento em relação aos valores obtidos no ensaio com sulfato de cálcio p.a. sob a mesma relação DQO/SO₄²⁻ (16gSSV/L para 17,5±1,1gSSV/L e 15,8±0,7 gSSV/L, respectivamente, para os TDH 15±2,6h e 9,7±1,2h.

A figura 5.8 apresenta as taxas específicas de remoção de sulfato, obtidas para os TDH de 15±2,6h e 9,7±1,2h.

Figura 5.8 – Taxas específicas de remoção de sulfato obtidas nos diferentes TDH (TDH $15\pm 2,6$ h; $9,7\pm 1,2$ h; Temperatura: $28\pm 0,3^\circ\text{C}$).



Os valores médios da taxa específica de remoção de sulfato obtidos foram em média $0,106\text{gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$ e $0,179\text{gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$, respectivamente para os TDH $15\pm 2,6$ h e $9,7\pm 1,2$ h (figura 5.8). Esse valor é menor que os obtidos por BERTOLINO *et al.* (2014) ($0,172\pm 0,010\text{ gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$), que utilizaram somente glicerol como fonte de carbono sob razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 2,2$ e TDH de 10h. Pode-se atribuir essa diferença nos valores para taxas específicas de remoção de sulfato ao fato de que no presente estudo, a população de BRS era menor ($4,6\times 10^7$ células/mL para TDH $15\pm 2,6$ h; $6,89\times 10^7$ células/mL para TDH $9,7\pm 1,2$ h) quando comparado com o trabalho de BERTOLINO *et al.* (2014), que obtiveram população de BRS na ordem de 10^9 células/mL.

6 – Conclusões:

Pode-se concluir que o sulfato de cálcio p.a. e o fosfogesso podem ser utilizados como fontes de sulfato para BRS em reatores contínuos de leito fluidizado. Contudo, observou-se que há a formação de CaCO_3 , e por isso se faz necessário adicionar alcalinidade na forma de bicarbonato à alimentação do sistema. Além disso, a presença de fosfatos no afluente do reator (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) prejudica a solubilidade do sulfato de cálcio. Sendo assim, o fosfato precisa ser retirado do meio de cultura das BRS, para que não eleve a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ afluente, o que pode comprometer o funcionamento do reator.

Para o sulfato de cálcio p.a., a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,8$ apresentou os melhores resultados de remoção de sulfato ($72 \pm 16\%$). A DQO apresentou remoção mínima de $39 \pm 13\%$, sob razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,8$ e máxima de $55 \pm 10\%$, sob $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,5$. Foi observado produção de acetato para todas as relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ avaliadas. A relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,6$ resultou a maior taxa específica de remoção de sulfato ($0,141 \pm 0,12 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$), quando comparado com as outras razões $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ avaliadas.

Utilizando-se o fosfogesso, não foram observadas variações significativas nas remoções de sulfato, obtendo valores de $73 \pm 11\%$ e $75 \pm 12\%$, respectivamente para os $\text{TDH} = 15 \pm 2,6\text{h}$ e $\text{TDH} = 9,7 \pm 1,2\text{e}$ e as taxas de remoção específicas de sulfato obtidas foram iguais a $0,106 \pm 0,04 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$ e $0,179 \pm 0,07 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{gSSV.d}$, para ambos valores de TDH .

7 – Sugestões para trabalhos futuros:

Devido as características do efluente gerado por esse reator e a carência por métodos sustentáveis para disposição do fosfogeno, as seguintes vertentes desse estudo podem ser exploradas em trabalhos futuros:

- Pós-tratamento para remoção da elevada concentração de acetato no efluente do reator.
- Remoção/reutilização do precipitado (CaCO_3) e do gás (H_2S) presentes no efluente do reator.
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais: TDH (ex. 6h e 4h) e alcalinidade de entrada (5000 mgCaCO_3/L , 2500 mgCaCO_3/L e 500 mgCaCO_3/L), na remoção de sulfato.
- Realizar o modelamento hidrodinâmico do sistema, visando a sua otimização para aplicação em larga escala.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ANNA H. KAKSONEN, P. D. F., JAAKKO A. PUHAKKA. Effects of Hydraulic Retention Time and Sulfide Toxicity on Ethanol and Acetate Oxidation in Sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.86, n.3, p.332-342. 2004.

AZABOU, S.; MECHICHI, T. e SAYADI, S. Sulfate reduction from phosphogypsum using a mixed culture of sulfate-reducing bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.56, n.4, 12//, p.236-242. 2005.

_____. Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. **Minerals Engineering**, v.20, n.2, 2//, p.173-178. 2007.

BEATRIZ C. POLO, J. K. B., NIHAR BISWAS. Effect of hydraulic retention time and attachment media on sulfide production by sulfate reducing bacteria. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.5, p.47-57. 2006.

BERTOLINO, S. M. Estudo da redução do sulfato em reatores contínuos usando glicerol. Doutorado em Engenharia de Materiais - Rede Temática em Engenharia de Materiais UFOP, Ouro Preto, 2012. 138 p.

BERTOLINO, S. M.; MELGAÇO, L. A.; SÁ, R. G. e LEÃO, V. A. Comparing lactate and glycerol as a single-electron donor for sulfate reduction in fluidized bed reactors. **Biodegradation**, v.25, n.5, 15 Jun 2014, p.719-733. 2014.

CAO, J.; ZHANG, G.; MAO, Z.-S.; LI, Y.; FANG, Z. e YANG, C. Influence of electron donors on the growth and activity of sulfate-reducing bacteria. **International Journal of Mineral Processing**, v.106–109, n.0, 5/20/, p.58-64. 2012.

CARMEN-MIHAELA NECULITA, G. J. Z., BRUNO BUSSIERE. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactor for treating highly contaminated acid mine drainage: I. effect of hydraulic retention time. **Applied Geochemistry**, v.23, p.3442-3451. 2008.

CASTILLO, J.; PEREZ-LOPEZ, R.; SARMIENTO, A. M. e NIETO, J. M. Evaluation of organic substrates to enhance the sulfate-reducing activity in phosphogypsum. **Science of Total Environment**, v.439, Nov 15, p.106-113. 2012.

CETEM, C. D. T. M.-. FOSFOGESSO: GERAÇÃO, DESTINO E DESAFIOS. In: (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. FOSFOGESSO: GERAÇÃO, DESTINO E DESAFIOS. (Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos.)

CETEM, C. D. T. M.-.; MCT, M. D. C. E. T.-. e BRASIL. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM); Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). 2010. 297 p., il. color. p.

CERNICHARO, C. A. D. L. **Reatores Anaeróbios**. 2ª ed. Belo Horizonte - MG: UFMG, v.5. 2007. 380 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias)

CIRIK, K.; DURSUN, N.; SAHINKAYA, E. e CINAR, O. Effect of electron donor source on the treatment of Cr(VI)-containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs). **Bioresource Technology**, v.133, Apr, p.414-20. 2013.

DAVISTER, A. Phosphogypsum: a waste (more or less harmful) or a resource? International Fertilizer Industry Association Technical Conference. Marrakech, Morocco: IFA 1998.

DINKEL, V. G.; FRECHEN, F. B.; DINKEL, A. V.; SMIRNOV, Y. Y. e KALYUZHNYI, S. V. Kinetics of anaerobic biodegradation of glycerol by sulfate-reducing bacteria. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v.46, n.7, 2010/12/01, p.712-718. 2010.

ERKAN SAHINKAYA, F. M. G., DENIZ UCAR, ANNA KAKSONEN. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. **Bioresource Technology**, v.102, p.683-989. 2011.

ERKAN SAHINKAYA, N. D., BESTAMIN OZKAYA, ANNA KAKSONEN. Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v.48, p.56-60. 2013.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª ed. Rio de Janeiro: RJ:LTC. 2002

GHIGLIAZZA, R.; LODI, A. e ROVATTI, M. Kinetic and process considerations on biological reduction of solubles and scarcely soluble sulfates. **Resources, Conservation and Recycling**, v.29, 13 Oct 1999, p.181-194. 2000.

GUNGOR, E. S. M. Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. **Bioresource Technology**, v.101, p.9508-9514. 2010.

JESUS, E. B. D. Caracterização hidrodinâmica de circuitos industriais de tratamento de minério aurífero. (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014. 109 p.

KAKSONEN, A. H.; FRANZMANN, P. D. e PUHAKKA, J. A. Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.86, n.3, May 5, p.332-43. 2004.

KAUFMAN, E. N.; LITTLE, M. H. e SELVARAJ, P. T. Recycling of FGD Gypsum to Calcium Carbonate and Elemental Sulfur Using Mixed Sulfate-Reducing Bacteria with Sewage Digest as a Carbon Source.**Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.66, p.365-374. 1996.

KEYSER CIRIK, N. D., ERKAN SAHINKAYA, OZER ÇINAR. Effect of electron donor source on the treatment of Cr (VI)-containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs).**Bioresource Technology**, v.133, p.414-420. 2013.

KIJANAPANICH, P.; ANNACHHATRE, A. P.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, E. D. V. e LENS, P. N. L. Biological sulfate removal from gypsum contaminated construction and demolition debris.**Journal of Environmental Management**, v.131, p.82-91. 2013.

KIJANAPANICH, P.; DO, A. T.; ANNACHHATRE, A. P.; ESPOSITO, G.; YEH, D. H. e LENS, P. N. L. Biological sulfate removal from construction and demolition debris leachate: Effect of bioreactor configuration.**Journal of Hazardous Materials**, v.269, p.38-44. 2014.

KIM, Y. W.; HAN, K. C. e LEE, W. K. Removal of organic and calcium hardness in liner paper wastewater using UASB and CO₂ stripping system.**Process Biochemistry**, v.38, p.925-931. 2003.

LAURA M. NEVATALO, A. E. M., ANNA H. KAKSONEN, JAAKKO A. PUHAKKA. Biological Hydrogen sulfide production in an ethanol-lactate fed fluidized-bed bioreactor.**Bioresource Technology**, v.101, p.276-284. 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reactions Engineering**. 3^a ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 1999. 660 p.

LIAMLEAM, W. e ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction.**Biotechnology Advances**, v.25, n.5, Sep-Oct, p.452-63. 2007.

MUYZER, G. e STAMS, A. J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria.**Nature Review of Microbiology**, v.6, n.6, Jun, p.441-54. 2008.

NEVATALO, L. M.; MAKINEN, A. E.; KAKSONEN, A. H. e PUHAKKA, J. A. Biological hydrogen sulfide production in an ethanol-lactate fed fluidized-bed bioreactor.**Bioresource Technology**, v.101, n.1, Jan, p.276-84. 2010.

OLIVET, D.; VALLS, J.; GORDILLO, M. À.; FREIXÓ, À. e SÁNCHEZ, A. Application of residence time distribution technique to the study of the hydrodynamic behaviour of a full-scale wastewater treatment plant plug-flow bioreactor.**Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.80, n.4, p.425-432. 2005.

POLO, B. C.; BEWTRA, J. K. e BISWAS, N. Effect of hydraulic retention time and attachment media on sulfide production by sulfate reducing bacteria. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.5, n.1, //, p.47-57. 2006.

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

QATIBI, A. I.; NIVIÈRE, V. e GARCIA, J. L. Desulfovibrio alcoholovorans sp. nov., a sulfate-reducing bacterium able to grow on glycerol, 1,2- and 1,3-propanediol. **Archives of Microbiology**, v.155, n.2, 1991/01/01, p.143-148. 1991.

ROVATTI, R. G. A. L. M. Kinetic and process considerations on biological reduction of solubles and scarcely soluble sulfates. **Resources, Conservation and Recycling**, v.29, 13 Oct 1999, p.181-194. 2000.

RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J. e SAMEK, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. **Science of The Total Environment**, v.149, n.1-2, 6/13/, p.1-38. 1994.

RZECZYCKA, M. e BLASZCZYK, M. Growth and Activity of Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Phosphogypsum and Different Sources of Carbon. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.14, n.6, p.891-895. 2005.

RZECZYCKA, M.; MIERNIK, A. e MARKIEWICZ, Z. Simultaneous degradation of waste phosphogypsum and liquid manure from industrial pig farm by a mixed community of sulfate-reducing bacteria. **Polish Journal of Microbiology**, v.59, n.4, p.241-7. 2010.

SAHINKAYA, E.; DURSUN, N.; OZKAYA, B. e KAKSONEN, A. H. Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v.48, n.0, 7//, p.56-60. 2013.

SAHINKAYA, E.; GUNES, F. M.; UCAR, D. e KAKSONEN, A. H. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. **Bioresour Technol**, v.102, n.2, Jan, p.683-9. 2011.

SELVARAJ, E. N. K. M. H. L. P. T. Recycling of FGD Gypsum to Calcium Carbonate and Elemental Sulfur Using Mixed Sulfate-reducing Bacteria with Sewage Digest as a Carbon Source. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.66, 11 March 1996, p.365-374. 1996.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V. e CHOUDHARY, R. P. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review. **Minerals Engineering**, v.23, n.14, 11//, p.1073-1100. 2010.

STEVENS, D. K.; BERTHOUEX, P. M. e CHAPMAN, T. W. The effect of tracer diffusion in biofilm on residence time distributions. **Water Research**, v.20, n.3, p.369-375. 1986.

TANG, K.; BASKARAN, V. e NEMAT, M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, v.44, n.1, 4/15/, p.73-94. 2009.

TAYIBI, H.; CHOURA, M.; LOPEZ, F. A.; ALGUACIL, F. J. e LOPEZ-DELGADO, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. **Journal of Environmental Management**, v.90, n.8, Jun, p.2377-86. 2009.

WEBER, M. I. Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes. Mestrado em Engenharia Ambiental - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídrico e Ambiental, UFPR, Curitiba, 2006.

WOLICKA, D. Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry. **Bioresource Technology**, v.99, n.13, Sep, p.5666-72. 2008.

WOLICKA, D. e BORKOWSKI, A. Phosphogypsum biotransformation in cultures of sulphate reducing bacteria in whey. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.63, n.3, 4//, p.322-327. 2009.

ZAMZOW, K. L.; TSUKAMOTO, T. K. e MILLER, G. C. Waste from Biodiesel Manufacturing as an Inexpensive Carbon Source for Bioreactors Treating Acid Mine Drainage. **Mine Water and the Environment**, v.25, n.3, 2006/09/01, p.163-170. 2006.

8 – Apêndice:

Influência do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) na biorredução do sulfato:

O tempo que o fluido permanece no reator em contato com o biofilme também é uma variável importante para a redução do sulfato e este pode ser estimado pelo chamado tempo de detenção hidráulica (TDH). O TDH é a razão entre o volume útil do reator (V) e a vazão do afluente (Q) ao estudado (Equação 8.1). Além disso, o TDH é um parâmetro importante na operação do reator, uma vez que pode provocar o desprendimento da biomassa, sendo assim é importante conhecê-lo e avaliar seus efeitos no desempenho do reator.

$$TDH = \frac{V}{Q} \text{Equação 8.1}$$

Contudo, o TDH obtido a partir da expressão muitas vezes não é o real uma vez que o fluido não se comporta de maneira ideal dentro do reator. Sendo assim, pode haver a formação de caminhos preferenciais além de regiões onde o fluxo é nulo, chamadas zonas mortas. A presença destas regiões faz com que o volume útil do reator seja menor que o estimado, alterando o TDH no mesmo (LEVENSPIEL, 1999).

Desta forma, faz-se necessária a determinação do TDH real, que é obtido a partir de ensaios experimentais. O comportamento hidráulico do reator é estudado utilizando-se a técnica da curva de distribuição do tempo de residência (DTR). Esta técnica é utilizada para se determinar o TDH real usando traçadores. Para a obtenção da DTR um procedimento comum consiste na rápida injeção (impulso) de um traçador inerte para dentro do reator. Amostras são retiradas durante um intervalo de tempo para se determinar a concentração do traçador e construção da curva DTR (OLIVET *et al.*, 2005).

Considerando a curva DTR uma função da concentração de traçador introduzido no sistema (Curva C), pode-se determinar a área sob essa curva através da expressão (Equação 8.2):

$$A = \int_0^{\infty} C dt \quad \text{Equação 8.2}$$

Onde: C = Concentração do traçador (mg/L)

A partir da curva DTR é possível conhecer o comportamento do fluido dentro do reator. Nesse tipo de sistema, o fluxo teórico ideal de um fluido pode se dar essencialmente de duas maneiras: em pistão e reator de mistura perfeita. No fluxo em pistão, as partículas se movimentam com velocidade constante, alinhadas e não há dispersão axial entre as partículas. Já no reator de mistura perfeita, há a completa agitação e homogeneização dos componentes.

A partir da medida da concentração do traçador ao longo do tempo, determina-se a chamada função de distribuição do tempo de residência E(t). Esta função descreve de maneira quantitativa quanto tempo cada diferente partícula do fluido permanece dentro do reator. A função E(t) é dada pela (EQUAÇÃO 8.3) :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad \text{Equação 8.3}$$

Os valores para C(t) são obtidos a partir da medida experimental da concentração do traçador ao longo do tempo. A partir dos valores de C(t) e E(t) é possível determinar o tempo de residência médio (t_m) que está relacionado ao tempo médio a qual as moléculas do fluido ficam dentro do reator (Equação 8.4):

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} \quad \text{Equação 8.4}$$

A função E(t) pode ser representada de forma adimensional em função do tempo. A função E(θ) está relacionada ao tempo adimensional dado pelas equações 8.5 e 8.6):

$$\theta = t/\tau \quad \text{Equação 8.5}$$

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad \text{Equação 8.6}$$

Onde t é o tempo de detenção real e τ é o tempo de detenção teórico.

Reatores de leito fluidizado, devido à sua geometria apresentam duas regiões distintas: i) região próxima da base - turbulenta de elevada agitação, onde ocorre completa homogeneização; ii) região próxima do topo - estável e de fluxo paralelo e constante (STEVENS *et al.*, 1986). Sendo assim, através do método dos tanques em série é possível obter um modelo teórico para a curva DTR deste tipo de reator. Considerando o RLF como sendo um reator de mistura perfeita em série comum reator de fluxo em pistão, tem-se a seguinte expressão (Equação 8.7)(JESUS, 2014):

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_p \\ \frac{e^{-(t-\tau_p)/\tau_s}}{\tau_s} & t \geq \tau_p \end{cases} \quad \text{Equação 8.7}$$

Onde t é o tempo, τ_p é o tempo de residência no reator de fluxo em pistão, τ_s é o tempo de residência no reator de mistura perfeita. A partir de diferentes valores de tempo, é possível obter uma curva DTR teórica do reator para compreender melhor os seus aspectos hidrodinâmicos (FOGLER, 2002).

A partir dos procedimento descrito anteriormente no item 4.6 e nesse apêndice, construíram-se as curvas DTR para os TDH estudados e determinaram-se os tempos de residência reais, conforme apresentadas nas figuras 8.1 e 8.2.

Figura 8-1 Curva DTR para TDH $15 \pm 2,6h$.

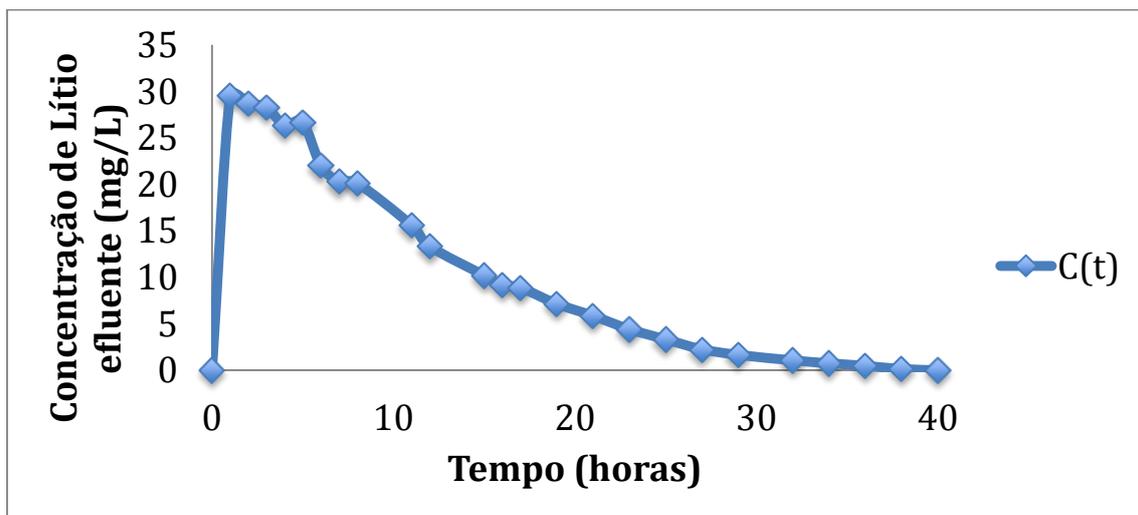
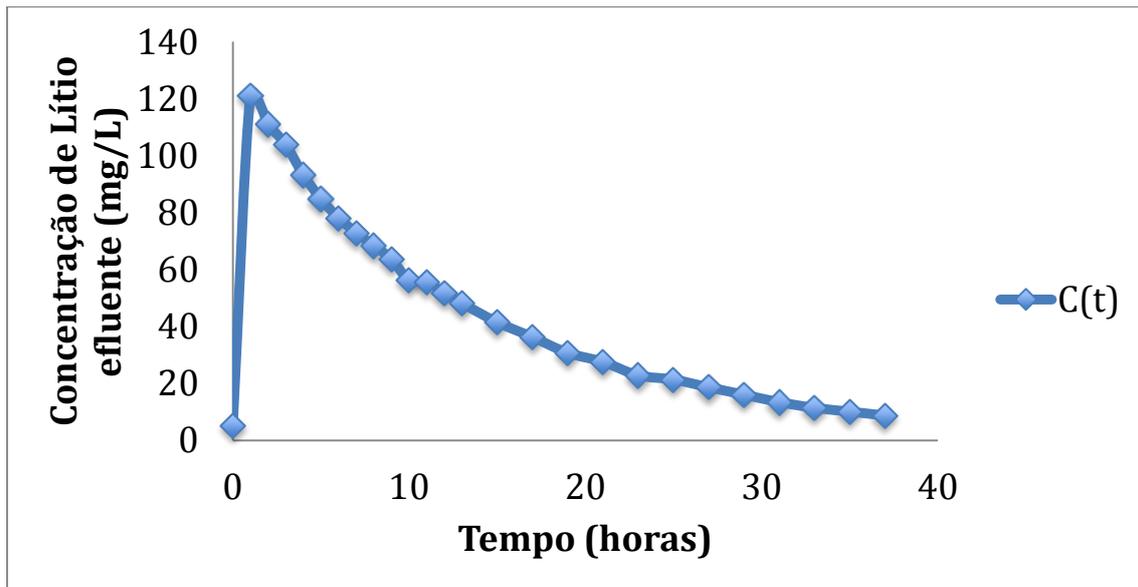


Figura 8-2 Curva DTR para TDH $9,7 \pm 1,2$ h.

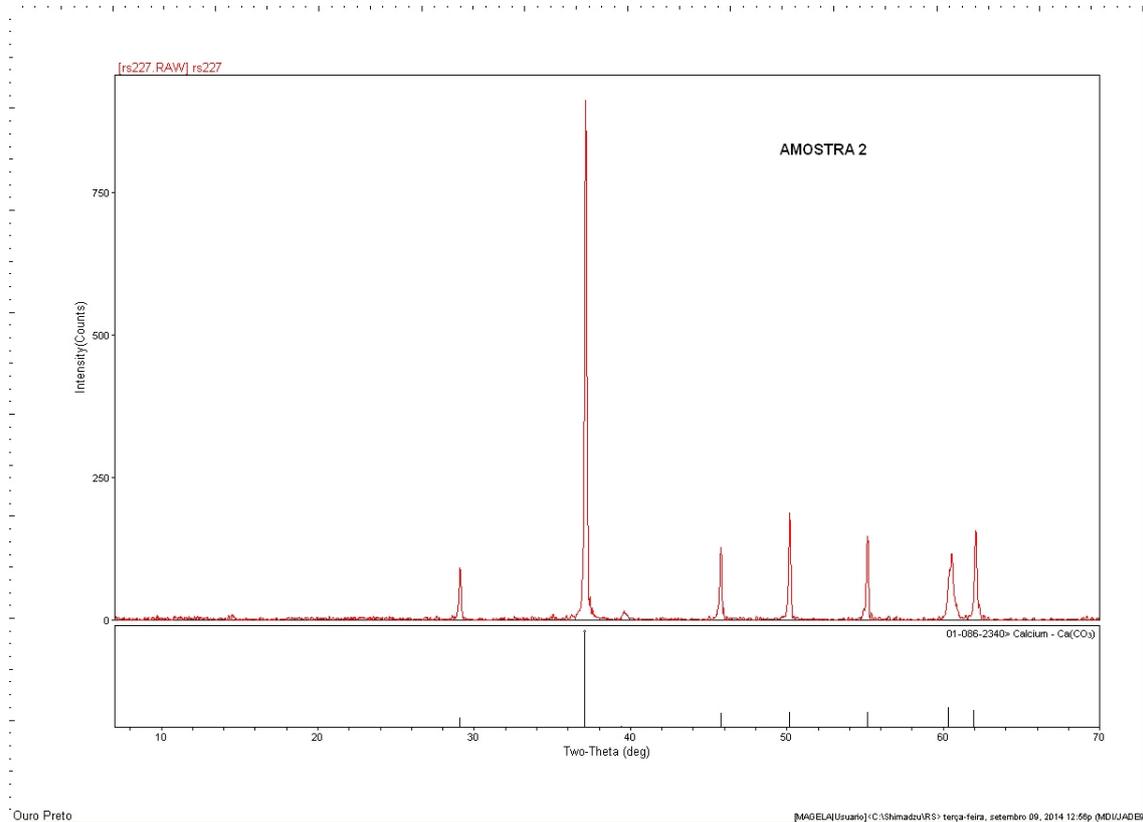


A partir das curvas DTR apresentadas nas figuras 8.1 e 8.2, o tempo de residência médio para as duas etapas foram de $15 \pm 2,6$ h e $9,7 \pm 1,2$ h. Além disso, pode-se perceber que após 30h de ensaio ainda era possível detectar quantidades traço de traçador no efluente do sistema para ambos TDH avaliados.

9 - ANEXOS:

Anexo I:

Difratograma do sólido presente no efluente, evidenciando a presença de carbonato de cálcio.



ANEXO II

Difratograma da amostra de fosfogesso

