

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL**

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA CONTENDO
Cd²⁺ EM UM REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO DESCENDENTE E
LEITO MÓVEL**

Aluna: Mariana Guardia

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

**Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental
da Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo.**

São Carlos, SP

2010

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

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

G219t Guardia, Mariana
Tratamento de água residuária sintética contendo Cd²⁺
em um reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel
/ Mariana Guardia, orientador Marcelo Zaiat. -- São
Carlos, 2010.

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

1. Metais pesados. 2. Cádmio. 3. Reator anaeróbio.
4. Leito móvel. 5. Redução de sulfato. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Mariana Guardia

Monografia defendida e aprovada em: 28/10/2010 pela Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Marcelo Zaiat



Dr. Moacir Messias de Araujo Jr.



Eng. MSc. Gustavo Mockaitis



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Dedico este trabalho à minha avó, Leonor
Eduardo Farah e à minha mãe, Claudete
Aparecida Eduardo Guardia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat, pela orientação de minha iniciação científica e pela contribuição para minha formação como professor do curso de Engenharia Ambiental da EESC, além de sua essencial contribuição para criação e melhorias no curso.

Ao Msc. Gustavo Mockaitis, pela co-orientação de minha pesquisa de iniciação científica e suporte essencial à conclusão de meu trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de iniciação científica (Processo nº2009/01687-4).

Aos meus pais Carlos e Claudete, e aos meus irmãos, Isabela e Leonardo, por todo o amor, carinho e apoio recebidos ao longo de toda minha vida.

Aos meus amigos Ana Gabi, Anne, Gabriel, Juliana, Márcio, Maria Paula, Oliver, Pétala e Yugo pelo companheirismo e parceria durante os cinco anos de nossa graduação. Agradeço ainda pelas alegrias e tristezas compartilhadas e, principalmente, pela paciência.

Ao amigo Guilherme, pela essencial contribuição ao longo de minha graduação, pelas monitorias de graça, pelas contribuições à minha pesquisa e, principalmente, pela amizade.

RESUMO

GUARDIA, M. Tratamento de água residuária sintética contendo Cd^{2+} em um reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel. 2010. 84 p. Monografia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

A aplicação de alternativas biotecnológicas no tratamento de águas residuárias contendo metais pesados vem se mostrando promissora e é alvo de diversas pesquisas recentes. A precipitação de metais na forma de sulfetos metálicos insolúveis é uma destas alternativas e consiste na geração sulfeto por bactérias redutoras de sulfato. O sulfeto reage com as formas solúveis de metal formando sulfetos metálicos insolúveis. O presente trabalho tem como objetivo a remoção do íon metálico cádmio (Cd^{2+}) pelo processo de precipitação dos compostos insolúveis gerados a partir da reação dos íons metálicos com o ânion sulfeto, oriundo da redução do sulfato em condições anaeróbias. Para tanto, utilizou-se um reator contínuo de leito móvel descendente, no qual se agregou a remoção da matéria orgânica, a redução do sulfato a sulfeto e a precipitação do sulfeto de cádmio. O inóculo utilizado é proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) aplicado ao tratamento de resíduo de abatedouro de aves e a água residuária utilizada foi uma água residuária sintética, simulando esgoto sanitário, a qual se adicionou sulfato e cádmio. A relação $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ foi de 4, 3 e 2 nas condições operacionais I, II e III, respectivamente, mantendo-se o valor da DQO em 500 mg.L^{-1} . A concentração de cádmio foi gradualmente aumentada em cada uma das condições operacionais, passando pelas fases A, B, C, D e E, com 0, 1, 5, 10 e 20 mg.L^{-1} . As eficiências médias de remoção de DQO, considerando-se as 5 fases, foram de $92,7 \pm 4,1\%$, $87,9 \pm 4,0\%$ e $81,0 \pm 7,3\%$ nas condições operacionais I, II e III, respectivamente. Analogamente, para o sulfato, as eficiências médias foram de $78,4 \pm 4,7\%$, $89,0 \pm 2,7\%$ e $56,2 \pm 23,5\%$ e para o cádmio, as eficiências médias foram de $86,2 \pm 7,3\%$, $72,4 \pm 11,6\%$ e $57,6 \pm 17,9\%$.

Palavras chave: metais pesados, cádmio, reator anaeróbio, leito móvel, redução de sulfato.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.1 – Ciclo biológico do enxofre.</i>	21
<i>Figura 3.2: Padrão sequencial de degradação microbiológica de matéria orgânica complexa em ambientes anóxicos, na presença e ausência de sulfato.</i>	22
<i>Figura 4.1 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais realizadas.</i>	30
<i>Figura 4.2: Desenho esquemático do biorreator utilizado no projeto.</i>	31
<i>Figura 4.3 – Representação esquemática simplificada do material suporte utilizado.</i>	32
<i>Figura 4.4 – Foto do material suporte utilizado.</i>	32
<i>Figura 4.5: Aparato experimental utilizado, instalado em câmara de controle de temperatura.</i>	36
<i>Figura 5.1: Concentração de cloreto de sódio ao longo das 25 horas de duração do ensaio hidrodinâmico do tipo pulso.</i>	41
<i>Figura 5.2: Concentrações de Dextrana Azul na corrente de saída do reator, ao longo das 12 horas de duração do ensaio hidrodinâmico do tipo pulso.</i>	42
<i>Figura 5.3 – Foto do reator durante ensaio hidrodinâmico com Dextrana Azul, uma hora após a injeção do pulso.</i>	43
<i>Figura 5.4: Variação da DQO afluente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	48
<i>Figura 5.5: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	49
<i>Figura 5.6: Variação da concentração de sulfato afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	50
<i>Figura 5.7: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	51
<i>Figura 5.8: Variação da concentração de sulfeto afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	51
<i>Figura 5.9: Variação do pH afluente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	52
<i>Figura 5.10: Ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	53
<i>Figura 5.11: Alcalinidade total (AT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	53

<i>Figura 5.12: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	54
<i>Figura 5.13: Variação da concentração de cádmio total afluyente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	55
<i>Figura 5.14: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluyente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	55
<i>Figura 5.15 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.</i>	56
<i>Figura 5.16: Variação da DQO afluyente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	58
<i>Figura 5.17: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	59
<i>Figura 5.18: Variação da concentração de sulfato afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	60
<i>Figura 5.19: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	61
<i>Figura 5.20: Variação da concentração de sulfeto afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	62
<i>Figura 5.21: Variação do pH afluyente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	63
<i>Figura 5.22: Ácidos voláteis totais (AVT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	64
<i>Figura 5.23: Alcalinidade total (AT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	65
<i>Figura 5.24: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	65
<i>Figura 5.25: Variação da concentração de cádmio total afluyente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	66
<i>Figura 5.26: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluyente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	67
<i>Figura 5.27 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.</i>	68
<i>Figura 5.28: Variação da DQO afluyente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	69

<i>Figura 5.29: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 5.30: Variação da concentração de sulfato afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.31: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.32: Variação da concentração de sulfeto afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.33: Variação do pH afluente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.34: Ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.35: Alcalinidade total (AT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.36: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.37: Variação da concentração de cádmio total afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.38: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.39 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.40 – Eficiências médias de remoção de DQO ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.41 – Eficiências médias de remoção de Sulfato ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.42 – Eficiências médias de remoção de Cd²⁺ total ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.....</i>	<i>80</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 4.1: Dimensões dos reatores contínuos de leito expandido descendente.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4.2 - Composição da água residuária sintética.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.3 - Parâmetros de monitoramento e frequência das análises</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4.4 – Condições operacionais durante a realização dos experimentos.</i>	<i>40</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Ciclo do Enxofre.....	20
3.2. Processos biológicos de remoção de metais	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Fluxograma do trabalho	29
4.2. Descrição do reator	30
4.3. Inóculo	32
4.4. Água residuária	33
4.5. Análises Físico-Químicas	34
4.6. Operação do reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel	35
4.7. Monitoramento do reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel.....	37
4.8. Etapas operacionais.....	38
4.8.1. Ensaio hidrodinâmicos.....	38
4.8.2. Estudo da expansão do leito	39
4.8.3. Operação do Reator	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Ensaio Hidrodinâmicos	41
5.1.1. Traçador Cloreto de Sódio.....	41
5.1.2. Traçador Dextrana Azul	42
5.2. Estudo da expansão do leito.....	46
5.3. Operação do reator contínuo de leito móvel descendente	47
5.3.1. Condição Experimental I: $DQO/[SO_4^{2-}] = 4$	47

5.3.2.	Condição Experimental II: $DQO/[SO_4^{2-}] = 3$	57
5.3.3.	Condição Experimental III: $DQO/[SO_4^{2-}] = 2$	68
6.	CONCLUSÕES	81
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras atividades antropogênicas podem gerar efluentes líquidos contendo cátions metálicos. Dentre os efluentes contendo maiores quantidades de metais, destacam-se a drenagem ácida de minas (DAM), efluentes da indústria de galvanoplastia e o biolixiviado de aterros sanitários e industriais.

A presença de metais pesados em ambientes terrestres e aquáticos pode ser muito prejudicial para todos os seres vivos, uma vez que os metais pesados não são biodegradáveis e persistem por longos períodos de tempo em ambientes aquáticos e terrestres (Davydova, 2005). O cádmio e seus compostos são, em comparação aos outros metais pesados, relativamente solúveis em água e, portanto, têm maior mobilidade no solo e possuem maior bio-disponibilidade. Isto resulta na bio-acumulação deste elemento, que é tóxico para plantas e animais (Jakobsen *et al.*, 2004).

Existem atualmente inúmeros métodos disponíveis para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas dentre os quais se podem citar: troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, precipitação e adsorção (Gupta *et al.*, 2003). Nota-se que estes métodos restringem-se a processos físico-químicos. De acordo com Aksu (2001), estas tecnologias são limitadas, pois envolvem, em geral, altos custos de implantação e operação e também por ocasionarem a geração de resíduos secundários que podem ser de difícil disposição ou tratamento. Desta forma, as alternativas biotecnológicas para o tratamento destes efluentes mostram-se promissoras. Elas são mais baratas e favoráveis ambientalmente, pois ao contrário de muitos métodos físico-químicos, não geram grande quantidades de lodo contaminado (Min *et al.*, 2008).

Um dos métodos biológicos mais promissores, e que vem sendo alvo de diversas pesquisas, é a precipitação de metais na forma de sulfetos insolúveis. Os compostos insolúveis são resultantes da reação do metal com o sulfeto biogênico, gerado a partir da redução biológica do sulfato por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estas bactérias, em condições anóxicas, usam sulfato (SO_4^{2-}) comoceptor final de elétrons na degradação da matéria orgânica, resultando na produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) (Muyzer & Stams, 2008). As equações 1.1 e 1.2 (nas quais Me^{2+} é um íon metálico genérico bivalente) mostram as reações envolvidas no processo acima descrito.



O tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) é uma das principais aplicações dos processos biológicos de redução de sulfato e consequente precipitação de metais na forma de sulfetos metálicos não-solúveis. A DAM é gerada pela oxidação de minerais sulfetados, resultando na liberação de prótons e íons sulfato no meio aquoso. O baixo pH da solução gerada resulta ainda na lixiviação de metais pesados (Kaksonen & Puhakka, 2007). Apesar de ser rica em sulfato e metais, a DAM é, em geral, pobre em compostos orgânicos. Ainda assim, a combinação de efluentes ou a suplementação de matéria orgânica, torna este efluente apropriado para a redução do sulfato e precipitação de metais.

A redução de sulfato tem sido aplicada com sucesso utilizando-se diversas configurações de reatores anaeróbios de alta-taxa como o UASB e filtros anaeróbios. Segundo Buffière *et al.* (1995), reatores de leito fluidizado são uma configuração de biomassa imobilizada promissora, na qual os microrganismos se desenvolvem em um biofilme sobre materiais inertes de grande área específica. A fluidização permite uma maior mistura do

líquido, sendo mais eficiente e estável que outras configurações, tais como UASB e filtros anaeróbios. Nagpal *et al.* (2000) afirma ainda que nos reatores de leito fluidizado, em comparação com reatores do tipo UASB, ocorre uma melhor transferência de massa tanto de substratos como de subprodutos tóxicos.

Porém, os reatores com este tipo de configuração apresentam algumas desvantagens operacionais, uma vez que a expansão do leito é difícil de ser alcançada. Para que a expansão seja possível, são demandadas altas razões de recirculação, a fim de se conseguir velocidades suficientemente altas, com isso, a demanda de energia no processo torna-se alta e o reator tem que operar obrigatoriamente como mistura completa, o que muitas vezes é indesejável.

Algumas das vantagens dos reatores de leito fluidizado também são verificadas nos reatores de leito móvel, alvo do presente trabalho, que apresentam uma melhor transferência de massa e alta concentração de biomassa. Juntamente com o emprego do leito móvel, o fluxo descendente também apresenta vantagens quando aplicado à remoção de metais por precipitação. No reator de fluxo descendente e leito móvel, o material suporte flutua no topo do reator e a mobilidade é atingida por meio de uma corrente líquida descendente. Esta configuração de reator permite uma recuperação de partículas, tal como excesso de biomassa, enxofre elementar ou metais, no fundo do reator.

Desta maneira, considerando-se o efeito dos metais pesados no homem e no ambiente, o estado da técnica da remoção de metais em biorreatores anaeróbios, a carência de matéria orgânica que as águas residuárias contendo metais geralmente apresentam e as vantagens apresentadas pelos reatores anaeróbios de leito móvel e fluxo descendente aplicados à remoção de metais por precipitação, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o desempenho do reator de leito móvel descendente, operado de modo contínuo, aplicado ao tratamento de água residuária sintética contendo cádmio e sulfato, investigando a remoção do

metal juntamente com a de sulfato a de matéria orgânica, verificando a estabilidade e eficiência do processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal desse projeto foi avaliar o desempenho do reator de leito móvel descendente, operado de modo contínuo, aplicado ao tratamento de água residuária sintética contendo cádmio e sulfato, investigando a remoção do metal juntamente com a de sulfato e de matéria orgânica, verificando a estabilidade e eficiência do processo.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente projeto foram:

- (i) Estudar a influência da diminuição da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ pelo aumento da concentração de SO_4^{2-} no processo;
- (ii) Avaliar a influência do aumento na concentração do íon metálico Cd^{2+} na eficiência do biorreator.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ciclo do Enxofre

Os microrganismos têm um papel importante no ciclo do enxofre, que se encontra detalhado na Figura 3.1. BRS, em condições anóxicas, usam sulfato (SO_4^{2-}) como acceptor final de elétrons na degradação da matéria orgânica, o que resulta na produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Subsequentemente, o sulfeto pode ser oxidado aerobicamente por bactérias quimiolitotróficas oxidadoras de enxofre (por exemplo, *Thiobacillus* ou *Beggiatoa* spp.) ou anaerobicamente por bactérias fototróficas (por exemplo, *Clorobium* spp.) até enxofre elementar (S^0) ou sulfato (SO_4^{2-}). Outras transformações, realizadas por grupos especializados de microrganismos, resultam na redução do enxofre (por exemplo, *Desulfuromonas* spp.) e dismutação do enxofre (*Desulfovibrio sulfodismutans*). Compostos orgânicos de enxofre, como dimetilsulfóxido (DMSO) podem ser transformados em dimetilsulfeto (DMS) e vice-versa por diversos grupos de microrganismos (Muyzer & Stams, 2008).

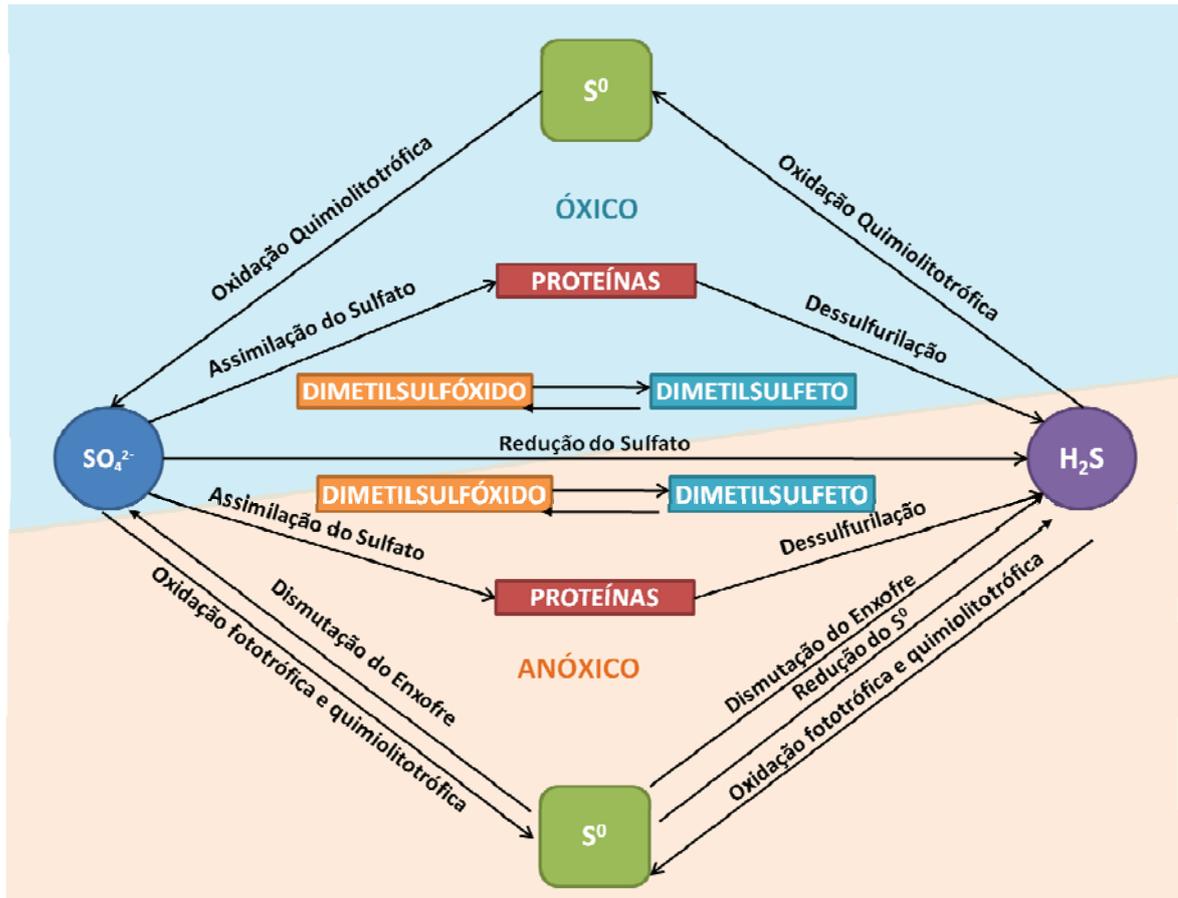


Figura 3.1 – Ciclo biológico do enxofre.

Adaptado de Muyzer & Stams (2008).

O processo de redução de sulfato a sulfeto ocorre através de uma sequência de estágios intermediários resultando na transferência de oito mols de elétrons do doador por mol de sulfato. Um mol de oxigênio pode receber 4 elétrons, o que significa que a capacidade de receber elétrons por 1 mol de SO₄²⁻ equivale à capacidade de dois mols de O₂, ou 0,67 g O₂ por g SO₄²⁻. Isto equivale a dizer que em uma determinada água residuária com razão DQO/[SO₄²⁻] de 0,67 existe, em teoria, sulfato suficiente para oxidar toda a matéria orgânica (Silva, 2005).

Em ambientes anaeróbios que têm um baixo potencial redox, BRS competem com outros microrganismos anaeróbios, incluindo bactérias fermentativas e metanogênicas, pelo substrato. A presença de sulfato é essencial nesta competição. A degradação de matéria

orgânica em ambientes de redução de sulfato é diferente da degradação em ambientes metanogênicos (Figura 3.2). Macromoléculas, tais como proteínas, polissacarídeos e lipídios são hidrolisados por bactérias hidrolíticas. Subsequentemente, os monômeros – aminoácidos, açúcares e ácidos graxos – são fermentados por bactérias fermentativas gerando diversos produtos, como acetato, propionato, butirato, lactato e hidrogênio. Na presença de sulfato, BRS consomem estes produtos da fermentação. Porém, na ausência de sulfato, hidrogênio e acetato - tendo sido o acetato gerado tanto diretamente pela fermentação quanto indiretamente pela acetogênese – são consumidos pelas metanogênicas (Muyzer & Stams, 2008).

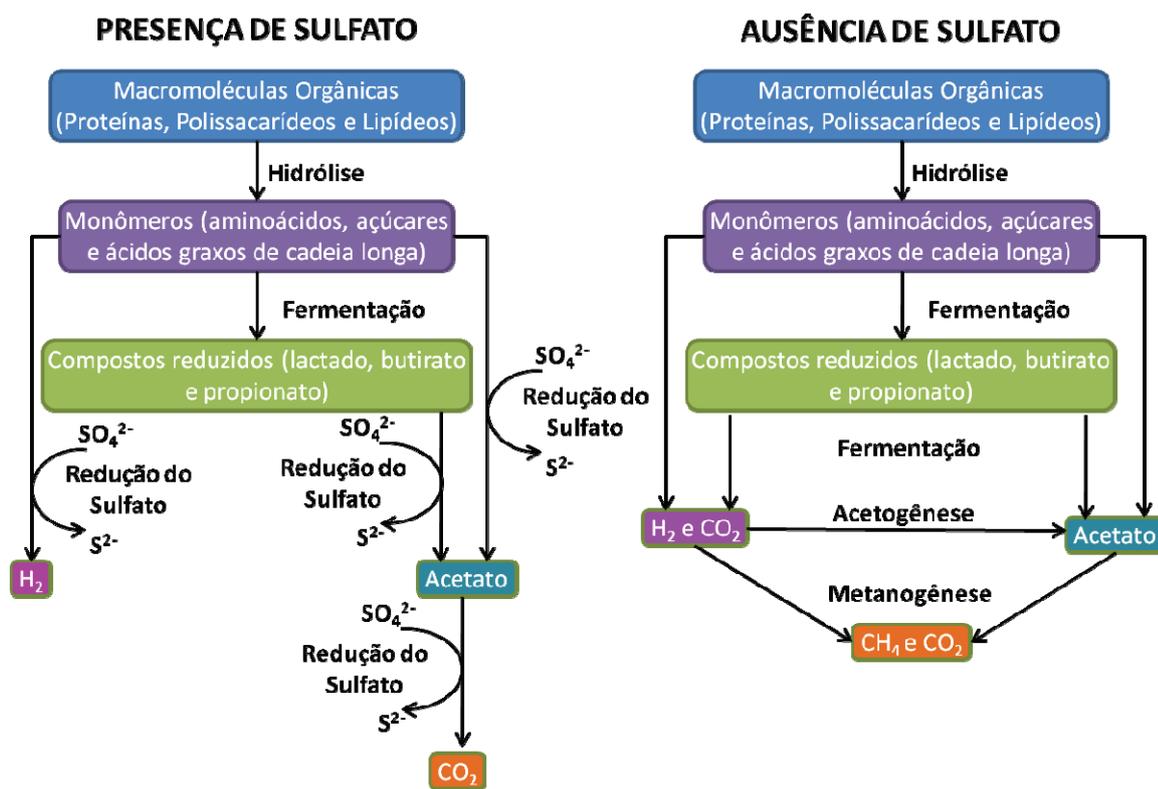


Figura 3.2: Padrão sequencial de degradação microbiana de matéria orgânica complexa em ambientes anóxicos, na presença e ausência de sulfato.

Adaptado de Muyzer & Stams (2008).

É interessante o entendimento da interação entre BRS e metanogênicas quando o sulfato presente é insuficiente para a completa oxidação da matéria orgânica. Em situações onde a relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ está acima de 0,67, os processos sulfetogênico e metanogênico podem ocorrer simultaneamente e as BRS irão competir entre si pelo sulfato disponível (Muyzer & Stams, 2008). Abaixo deste valor, a sulfetogênese pode ser o processo predominante (Silva, 2005). Sendo assim, pode-se dizer que o principal parâmetro que controla as interações entre BRSs e outros microrganismos não redutores de sulfato é a relação $DQO/[SO_4^{2-}]$.

De um ponto de vista termodinâmico, o sulfato é um aceptor de elétrons desfavorável. Portanto, antes da redução, o sulfato é ativado por um ATP sulfurilase, resultando na formação de adenosina-fosfosulfato (APS) e pirofosfato, que é hidrolisado por pirofosfatase. Dessa forma, o potencial redox torna-se viável para que ocorra a redução. Apesar do nome que recebem, as BRS podem usar muitos outros aceptores finais de elétrons para seu crescimento e podem fermentar substratos na ausência de aceptores de elétrons inorgânicos (Muyzer & Stams, 2008).

3.2. Processos biológicos de remoção de metais

Para possibilitar a remoção de metais pesados de efluentes, muitos esforços têm sido feitos, porém, a maior parte das tecnologias de remoção de metais restringe-se a métodos físico-químicos. Estes métodos não são, em geral, eficientes para o tratamento de efluentes

com baixas concentrações de metais (menos de 100 mg.L⁻¹) (Nriagu¹, 1988 *apud* Kaewsarn & Yu, 2001). Além disso, apresentam alto custo quando se busca baixas concentrações de metais na água tratada (Wilde & Benemamm, 1993). Os altos investimentos necessários e os altos custos de operação de alguns dos processos físico-químicos mais usados atualmente têm limitado sua aplicação em países em desenvolvimento (Al-Enezi *et al.*, 2004). Desta forma, as alternativas biotecnológicas para o tratamento destes efluentes mostram-se promissoras.

Aksu (2001) aponta para a utilização de bioissorventes para metais pesados, devido às características favoráveis da superfície de microrganismos para a adsorção de substâncias. Kaewsarn & Yu, (2001) também estudaram a bioissorção de metais, em biomassa de algas marinhas.

Um dos métodos biológicos mais promissores, e que vem sendo alvo de diversas pesquisas, é a precipitação de metais na forma de sulfetos insolúveis gerados a partir da redução biológica do sulfato por bactérias redutoras de sulfato (BRS).

Em ambientes ricos em metais, o sulfeto gerado biogenicamente pode reagir com estes segundo a reação (3.1), na qual Me²⁺ representa um íon metálico genérico bivalente.



Sulfatos de metais (cádmio, cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco) são altamente solúveis, porém os sulfetos correspondentes têm baixa solubilidade. Portanto, por meio da redução de sulfato, metais podem ser precipitados, recuperados e reutilizados. Este processo e outras tecnologias de remoção biológicas de metais vêm sendo alvo de diversas pesquisas.

¹ NRIAGU, J.O. *A silent epidemic of environmental metal poisoning?* Environmental Pollution 50, 139 – 161, 1988.

No trabalho de Omaechevarría *et al.* (2007) um lodo de sistema estuarino contendo SBRs foi aplicado na remediação de uma água residuária sintética contendo cádmio solúvel e sulfeto de cádmio. Em um primeiro estágio aplicou-se uma razão DQO/[SO₄²⁻] de 10. A concentração de cádmio variou em cada um dos 4 reatores utilizados entre 4 e 12 mg.L⁻¹. Nos estágios 2, 3, 4 a 5 foram aplicadas maiores concentrações iniciais de cádmio, entre 16 a 300 mg.L⁻¹ de forma a se determinar a concentração capaz de causar inibição das atividades das BRS. Os estudos indicaram que não houve inibição em concentrações de até 300 mg.L⁻¹. Foram utilizados também reatores do tipo UASB em experimentos contínuos. O TDH aplicado foi de 0,833 dias, sendo que a matéria orgânica adicionada foi de 720 mg de DQO/dia. Após um período de adaptação da biomassa, o reator foi operado com concentrações crescentes de cádmio e sua taxa de eliminação foi determinada. Foi possível concluir que a taxa de eliminação foi maior quanto maior foi a concentração inicial de cádmio aplicada.

Alvarez *et al.* (2007) utilizaram uma câmara de precipitação separada do biorreator para precipitar os íons Zn²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺, em pH 3,0, com o sulfeto biogênico, por meio da utilização de ácidos graxos voláteis como fonte de carbono. A água residuária alimentada apresentava 1,144 mg.L⁻¹ de cobre, 87,61 mg.L⁻¹ de zinco e 0,477 mg.L⁻¹ de chumbo. O estudo demonstrou que a eficiência de remoção dos metais foi de 100% para o cobre, entre 94 e 100% para o zinco e entre 92 e 100% para o chumbo. O biorreator operou de maneira contínua e otimizada, de maneira que a quantidade de H₂S produzida no reator fosse máxima.

A remoção de chumbo por um processo de redução de sulfato foi tema do trabalho de Hoa *et al.* (2007), que utilizaram um reator contínuo UASB para remover o metal por precipitação. Os autores utilizaram a relação DQO/[SO₄²⁻] de 0,67 e alimentaram o reator com um afluente contendo 50 mg.L⁻¹ de Pb²⁺, numa faixa de pH de 7,5 a 8,5 e obtiveram uma eficiência de 80% na remoção de Pb²⁺, utilizando etanol como fonte de carbono.

O tratamento de drenagem ácida de minas (DAM) é uma das principais aplicações dos processos biológicos de redução de sulfato e consequente precipitação de metais na forma de sulfetos metálicos não-solúveis. Em seu trabalho, Luptakova & Kusnierova (2005) abordaram a utilização de bactérias redutoras de sulfato para promover a remoção de metais de drenagem ácida de minas. Testes foram realizados para avaliar se o sulfeto de hidrogênio produzido pelas BRS poderia ser usado para remover metais pesados solúveis na forma de sulfetos pouco solúveis de metais. A cinética da precipitação do cobre na forma de sulfeto foi estudada tomando-se duas abordagens distintas: redução de sulfato e precipitação de sulfetos ocorrendo em um mesmo reator e ocorrendo em reatores separados. A água tratada foi uma solução contendo Cu^{2+} e com pH corrigido com ácido sulfúrico. Para a primeira abordagem foi empregado um reator descontínuo operado por um período de 10 dias sob condições anaeróbias e com 20 mg de $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Para a segunda abordagem foram empregados dois reatores; no primeiro, ocorreu a produção de sulfeto de hidrogênio e no segundo ocorreu a precipitação do cobre. Para a primeira abordagem a remoção total ocorreu após 5 – 6 dias de operação enquanto que na segunda abordagem o tempo necessário foi de apenas 8 horas.

O trabalho de Tsukamoto *et al.* (2004) compreendeu um estudo da influência do pH, da matriz de imobilização dos microrganismos e de baixas temperaturas sobre o tratamento de água de drenagem ácida de minas, observando que etanol e metanol são fontes de carbono adequadas para a redução do sulfato e do ferro, sendo que o etanol reduziu o tempo de adaptação da biomassa. Os autores propõem a adição de uma fonte de alcalinidade que eleve o pH para um valor acima de 3,0 para que não haja inibição que possa tornar o processo inviável. Baixas temperaturas reduziram a habilidade de adaptação da biomassa. Entretanto, após a adaptação em temperatura ambiente, o reator manteve a eficiência (cerca de 84% para a redução de sulfato e 95% para precipitação do ferro presente no efluente) em temperaturas de até 6°C. Os metais presentes no efluente utilizado foram o alumínio (41 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), arsênio

(0,41 mg.L⁻¹), ferro (310 mg.L⁻¹) e níquel (1,8 mg.L⁻¹), e a concentração de sulfato foi de 1690 mg.L⁻¹.

A redução de sulfato tem sido aplicada com sucesso utilizando-se diversas configurações de reatores anaeróbios de alta-taxa como o UASB e filtros anaeróbios. Segundo Buffière *et al.* (1995), reatores de leito fluidizado são uma configuração de biomassa imobilizada promissora, na qual os microrganismos se desenvolvem em um biofilme sobre materiais inertes de grande área específica. A fluidização permite uma maior mistura do líquido, sendo mais eficiente e estável que outras configurações, tais como UASB e filtros anaeróbios. Nagpal *et al.* (2000) afirma ainda que nos reatores de leito fluidizado, em comparação com reatores do tipo UASB, ocorre uma melhor transferência de massa tanto de substratos como de subprodutos tóxicos. Pode-se dizer que muitas das vantagens verificadas na utilização de reatores de leito fluidizado em sistemas de redução de sulfato, são igualmente verificadas em reatores de configurações semelhantes, como de leito móvel ou expandido, uma vez que estes tipos de reatores têm em comum a mobilidade do material suporte em seu interior.

Kaksonen *et al.* (2006) operaram um reator contínuo de leito fluidificado, no qual os tempos de detenção hidráulica variaram de 1 a 16 horas, aplicado ao tratamento de uma água ácida contendo zinco (176-230 mg.L⁻¹) e ferro (57-87 mg.L⁻¹), além de sulfato (1920-2290 mg.L⁻¹), empregando etanol e lactato como fonte de carbono. O pH do efluente variou entre 2,5 e 3,0. O sistema apresentou eficiência de remoção desses metais de 99,9% e 57 a 81% de eficiência na remoção de sulfato.

Juntamente com o emprego dos leitos móveis, o fluxo descendente também apresenta grandes vantagens quando aplicado à remoção de metais por meio da redução do sulfato. No reator de fluxo descendente e leito fluidizado (“*down-flow fluidized bed*” ou DFFB) o material suporte flutua no topo do reator e a fluidização é atingida por meio de uma corrente

líquida descendente. Esta configuração de reator permite uma recuperação de partículas, tal como excesso de biomassa, enxofre elementar ou metais, no fundo do reator.

Celis-García *et al.* (2007) utilizaram um reator DFFB no tratamento de uma água residuária sintética rica em sulfato e contendo uma mistura de ácidos graxos voláteis (acetato ou lactato, propionato e butirato). O volume do reator foi de 2,1 l, com um diâmetro interno de 5 cm, o que resultou em uma razão altura/diâmetro de 21,6. Um aparato externo foi responsável pela separação sólido – líquido – gás. A carga orgânica variou entre 2,5 e 5 g de DQO.L⁻¹.dia⁻¹ e para o sulfato a variação foi de 1,5 a 7,3 g de SO₄²⁻.L⁻¹.dia, resultando em razões DQO/[SO₄²⁻] entre 1,67 e 0,67. Pelets de polietileno de baixa densidade foram usados como meio suporte para o biofilme (diâmetro de 0,4 mm e densidade aparente de 267 kg/m³). Foi atingida uma expansão entre 30 – 40% (do volume do reator) por meio do emprego de recirculação, sendo atingidas velocidades superficiais de 10,7 m/h. O TDH variou entre 1 e 0,7 dias. No início das operações, a metanogênese foi o processo predominante, porém, após 187 dias de operação, a redução de sulfato tornou-se o principal processo biológico. Após 369 dias verificou-se uma remoção de DQO de 93% e remoção de sulfato de 75%. As altas concentrações de sulfeto atingidas não afetaram o desempenho do reator.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas experimentais realizadas envolveram a caracterização e ajustes do reator, os ensaios hidrodinâmicos, o estudo da expansão do leito e a operação do reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel, incluindo três condições experimentais (I, II e III, de acordo com a relação $DQO/[SO_4^{2-}]$), subdivididas em 5 fases (A a E, de acordo com a concentração de cádmio afluente). A seguir, são descritos os materiais e metodologias seguidas durante as etapas experimentais.

4.1. Fluxograma do trabalho

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma simplificado das etapas experimentais realizadas durante a pesquisa.

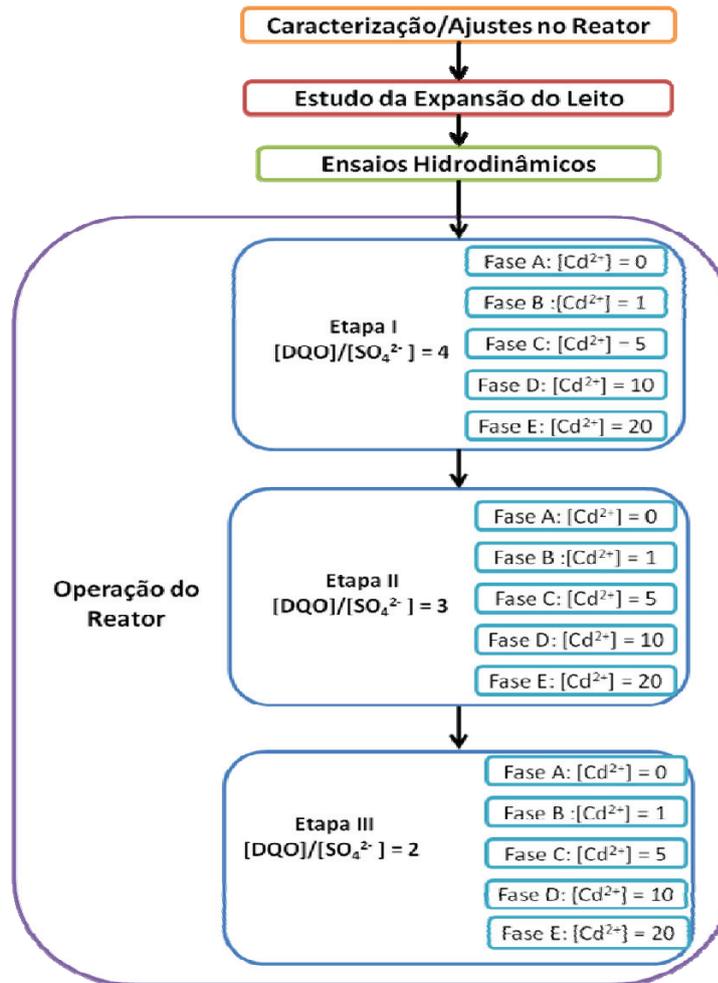


Figura 4.1 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais realizadas.

4.2. Descrição do reator

A Figura 4.2 mostra o esquema do biorreator anaeróbico operado de modo contínuo e a Tabela 4.1 sumariza suas dimensões.

O reator, projetado para operar com fluxo descendente, foi confeccionado em acrílico, sendo constituído por um tubo subdividido em 3 seções: a primeira, onde ocorre a entrada das correntes de alimentação e recirculação do reator através de um distribuidor de líquido do tipo

manifold e por onde também é coletado o biogás produzido; a segunda, na qual está o material suporte para a biomassa; e a terceira, onde estão as saídas do efluente (sifão) e da corrente de recirculação, além da válvula coletora de sólidos produzidos. O reator conta ainda com 6 amostradores pontuais ao longo de seu comprimento, distanciados 10 cm entre si.

Como se buscava obter uma vazão constante de alimentação e recirculação, foi necessária a instalação de um amortecedor de pulso na linha de recirculo, uma vez que a bomba de recirculação utilizada trabalhava com pulsos longos, o que tornaria a vazão de alimentação descontínua.

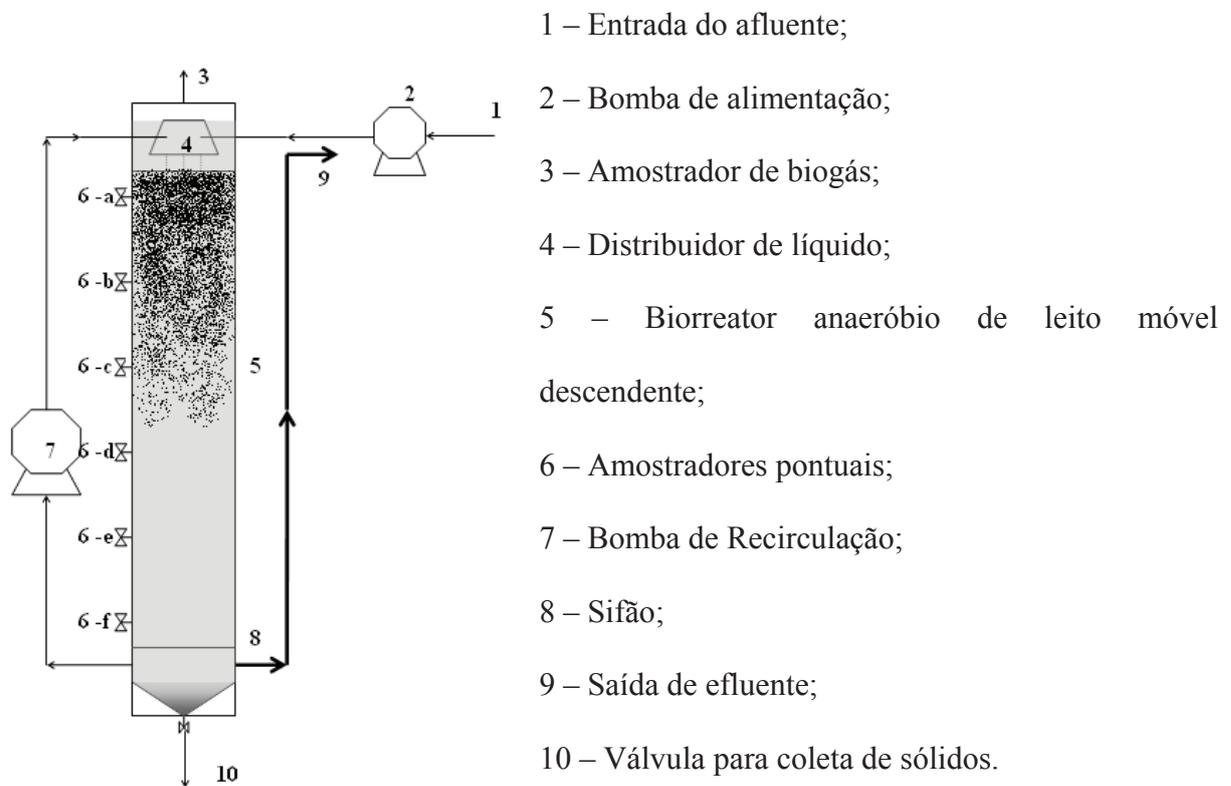


Figura 4.2: Desenho esquemático do biorreator utilizado no projeto.

Tabela 4.1: Dimensões dos reatores contínuos de leito expandido descendente.

Característica	Dimensão
Diâmetro Interno	10 cm
Altura Total	68,65 cm
Altura Útil	63,65 cm
Volume Total	5 L
Volume Útil	4,77 L
Distância entre pontos de coleta	10 cm

4.3. Inóculo

O inóculo utilizado em todos os experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dacar S.A.), sediada em Tietê, SP. O material suporte da biomassa foi produzido utilizando-se cubos de espuma de poliuretano de aproximadamente 1 cm de aresta, revestidos por uma estrutura de poliestireno. A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática do material suporte e a Figura 4.4 mostra uma foto do mesmo.

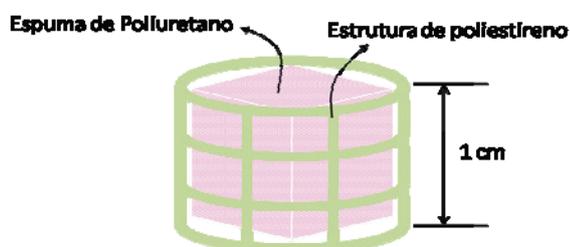


Figura 4.3 – Representação esquemática simplificada do material suporte utilizado.

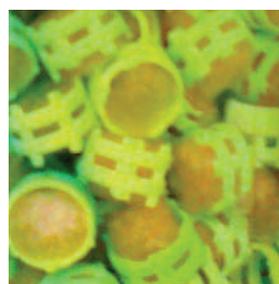


Figura 4.4 – Foto do material suporte utilizado.

A escolha do material suporte foi feita durante a etapa de estudo da expansão do leito, levando-se em conta o material suporte utilizado pelo Msc. Gustavo Mockaitis em seu projeto de doutorado “*Remoção de Cd^{2+} e Cu^{2+} de Águas Residuárias Utilizando Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado*”. A inoculação do material suporte foi feita deixando-se o mesmo imerso por duas horas em lodo granular, processado e liquefeito, sendo que este processo foi repetido a cada nova etapa da operação, utilizando-se material suporte novo.

4.4. Água residuária

A água residuária sintética utilizada foi produzida conforme o trabalho de Torres (1992). A Tabela 4.2 mostra a composição da água residuária sintética base (sem a adição de cádmio e sulfato), na concentração (em termos de DQO) de 500 mg.L^{-1} .

Tabela 4.2 - Composição da água residuária sintética.

Constituinte	Concentração (mg.L ⁻¹)
Sacarose	35
Amido	114
Celulose	34
Extrato de Carne	208
Óleo de Soja	51
Cloreto de Sódio – <i>NaCl</i>	250
Cloreto de Magnésio – <i>MgCl₂.6H₂O</i>	7
Cloreto de Cálcio – <i>CaCl₂.2H₂O</i>	4,5
Bicarbonato de Sódio – <i>NaHCO₃</i>	200

O sulfato foi adicionado à água sintética na forma de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em concentrações que variaram entre 125 e 250 mg.L^{-1} , de acordo com o valor da razão $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ que se desejava obter. O cádmio foi adicionado na forma de cloreto de cádmio (CdCl_2), em concentrações entre 1 e 20 mg.L^{-1} .

4.5. Análises Físico-Químicas

As análises de DQO, sulfato, sulfeto, pH, ácidos voláteis totais, alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato e de absorção atômica foram realizadas segundo metodologia de APHA (1998).

Para as análises de concentração de cádmio, prepararam-se as amostras, tanto de afluente quanto de efluente, de duas maneiras distintas. A primeira, que visava quantificar apenas o cádmio dissolvido, consistiu em filtrar as amostras em membrana de 0,22 μm . A segunda, que visava quantificar todo o cádmio presente nas amostras, inclusive o cádmio na forma de sulfeto de cádmio e adsorvido na superfície de colóides, consistiu em atacar quimicamente as amostras com água régia. Após a preparação, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento (EESC/USP), onde foram realizadas as análises de concentração de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica, segundo metodologia de APHA (1998).

4.6. Operação do reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel

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

Uma fotografia do reator acondicionado em câmara de controle de temperatura é apresentada na Figura 4.5.

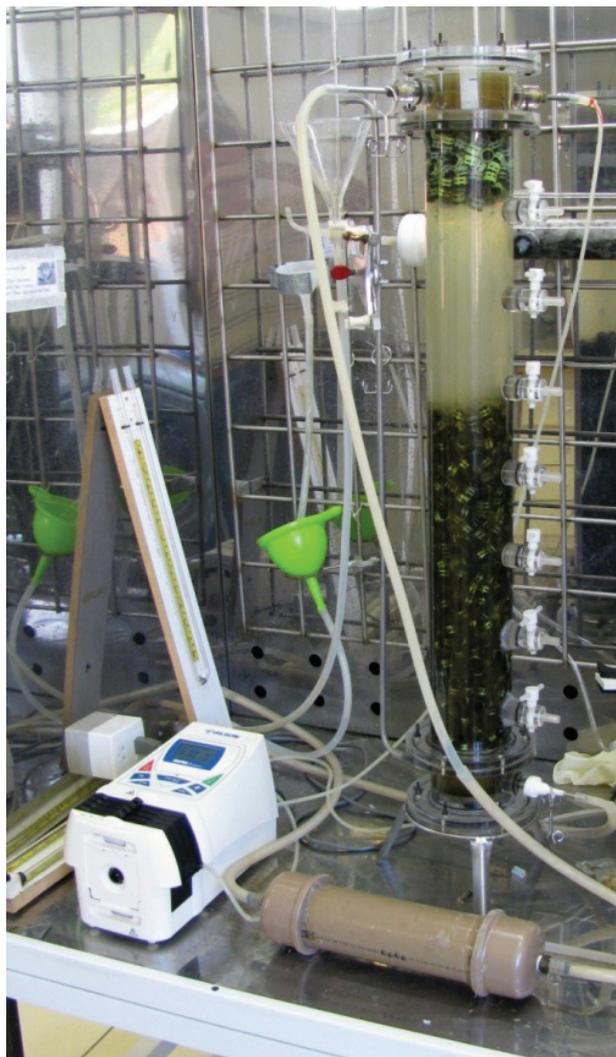


Figura 4.5: Aparato experimental utilizado, instalado em câmara de controle de temperatura.

O reator foi alimentado com a água residuária utilizando-se bomba peristáltica Gilson[®] e a recirculação foi feita utilizando-se bomba dosadora Hidrotech[®] de três cabeçotes, numa razão de recirculação (R) de aproximadamente 760. O tempo de detenção hidráulica (TDH) empregado nos ensaios foi de 12 horas, calculado a partir do volume útil teórico do reator.

O procedimento realizado entre as operações consistiu em retirar o material suporte e lavar o reator para a retirada de qualquer material remanescente. Em seguida, alimentou-se o reator com água limpa por 2 dias (com a recirculação ligada), para que as mangueiras de alimentação e recirculação, o reator, o amortecedor de pulso e as bombas fossem limpos.

4.7. Monitoramento do reator anaeróbio de fluxo descendente e leito móvel

As análises realizadas durante o monitoramento do reator foram as que seguem: demanda química de oxigênio (DQO) para amostras em duplicata de afluente, efluente bruto e efluente filtrado; sulfato (SO_4^{2-}) para amostras em duplicata de afluente e efluente filtrado; sulfeto solúvel (S^{2-}) para amostras em duplicata de afluente e efluente; pH para amostras de afluente e efluente; ácidos voláteis totais (AVT) para amostras de afluente e efluente; alcalinidade total (AT) para amostras de afluente e efluente; alcalinidade de bicarbonato (AB) para amostras de afluente e efluente. Estas análises foram realizadas segundo a frequência mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros de monitoramento e frequência das análises

Parâmetro	Método	Frequência
pH	Potenciométrico	2 x por semana
DQO Bruta	Espectrofotométrico	3 x por semana
DQO Filtrada	Espectrofotométrico	3 x por semana
Ácidos Voláteis	Titulométrico	2 x por semana
Alcalinidade Total	Titulométrico	2 x por semana
Alcalinidade de Bicarbonato	Titulométrico	2 x por semana
Sulfato	Espectrofotométrico	3 x por semana
Sulfeto	Espectrofotométrico	2 x por semana
Vazão	Volumétrico	1 x por semana

4.8. Etapas operacionais

4.8.1. Ensaios hidrodinâmicos

O objetivo da realização dos ensaios hidrodinâmicos é avaliar algumas características associadas ao padrão de escoamento, tais como caminhos preferenciais, regiões de estagnação e o tempo de detenção hidráulica real aplicado ao sistema.

Os ensaios hidrodinâmicos realizados foram feitos operando-se o reator sem recirculação (isto é, $R = 0$), alimentando-se o reator com água potável. Foram utilizados dois tipos de traçadores: cloreto de sódio (NaCl) e Dextrana Azul, empregando-se uma perturbação do tipo pulso (Levenspiel, 2000). O tempo de detenção teórico considerado foi de 12 horas. O volume do pulso de cloreto de sódio foi de 30 mL, a uma concentração de 2000 mg.L^{-1} e da Dextrana Azul, 10 mL a uma concentração de 15 g.L^{-1} .

Para o cloreto de sódio, a metodologia aplicada consistiu em instalar, na saída do efluente líquido do reator, um vertedor com uma sonda para detecção de condutividade. A coleta e armazenamento dos dados foram feitos automaticamente por 24 horas, isto é, duas vezes o TDH teórico e as coletas tiveram um intervalo de 100 segundos entre si.

Para a Dextrana Azul, as coletas e análises foram feitas manualmente, sendo que o parâmetro de controle para este traçador foi a absorvância. Durante os primeiros minutos do ensaio as coletas foram feitas com uma maior frequência e o intervalo entre as coletas aumentou ao longo do ensaio, variando entre 2 e 30 minutos. A análise das amostras coletadas

foi feita em espectrofotômetro com um comprimento de onda, λ , de 650 nm, de acordo com o trabalho de Nardi (1999).

4.8.2. Estudo da expansão do leito

O estudo da expansão do leito consistiu em testar várias razões de recirculação e avaliar a expansão obtida, para diferentes materiais suportes de biomassa. Foram testadas vazões de recirculação entre 30 e 300 L.h⁻¹, o que representaria uma razão de recirculação aproximadamente entre 75 e 765, para um TDH teórico de 12 horas. Foram testados vários tipos de pellets plásticos com densidade abaixo da densidade da água e diâmetros entre 2 e 6 mm, dentre os quais: Polipropileno (PP) H201 tingido, Policarbonato e Poliestireno (PS) HI825. Testou-se também o suporte confeccionado em espuma de poliuretano e estrutura externa de poliestireno.

4.8.3. Operação do Reator

A operação do reator foi dividida em três condições operacionais, de acordo com a relação DQO/[SO₄²⁻] teórica aplicada. Cada uma destas condições foi subdividida em fases, de acordo com a concentração de cádmio afluyente aplicada. As condições operacionais são detalhadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Condições operacionais durante a realização dos experimentos.

	Concentração de DQO (mg/L)	Concentração de Sulfato (mg/L)	Relação DQO/Sulfato	Concentração de Cádmi				
				Fase A (mg/L)	Fase A (mg/L)	Fase A (mg/L)	Fase A (mg/L)	Fase A (mg/L)
Condição Operacional I	500	125	4	0	1	5	10	20
Condição Operacional II	500	167	3	0	1	5	10	20
Condição Operacional III	500	250	2	0	1	5	10	20

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio Hidrodinâmicos

5.1.1. Traçador Cloreto de Sódio

Os dados de concentração do traçador NaCl na corrente de saída do reator ao longo das 25 horas do experimento encontram-se na Figura 5.1. O tempo decorrido foi medido a partir do momento em que o pulso foi injetado.

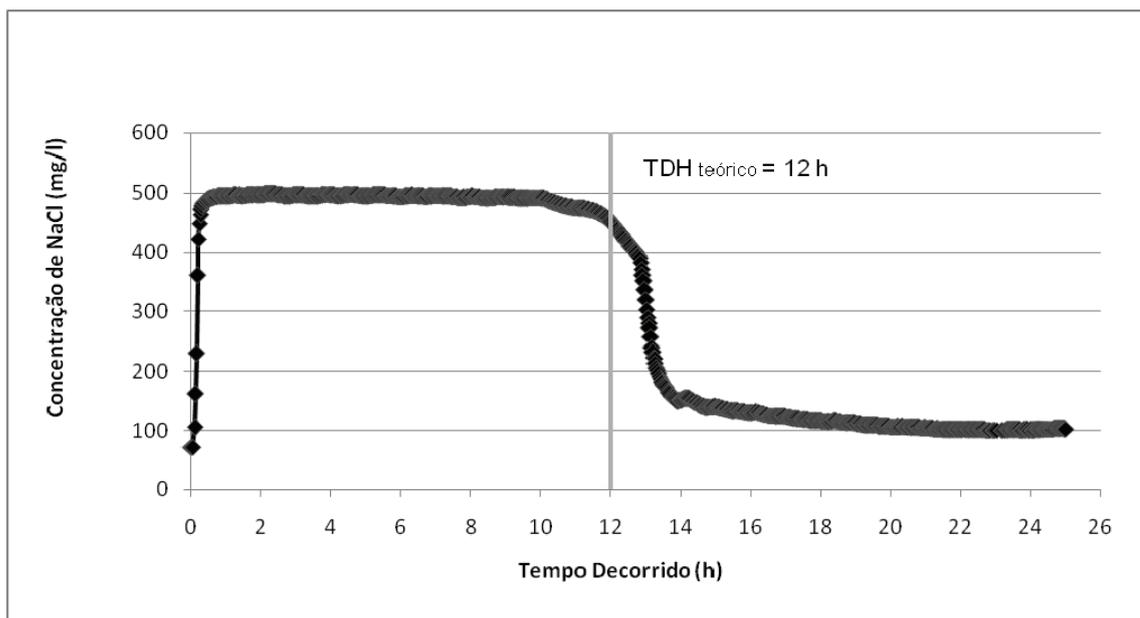


Figura 5.1: Concentração de cloreto de sódio ao longo das 25 horas de duração do ensaio hidrodinâmico do tipo pulso.

Foi possível verificar que o aumento da concentração do sal na corrente de saída do reator ocorreu imediatamente após a injeção do pulso; e não próximo das 12 horas de experimento (ou seja, próximo do $TDH_{teórico}$, como seria esperado).

5.1.2. Traçador Dextrana Azul

Os dados de concentração do traçador Dextrana Azul na corrente de saída do reator ao longo das 12 horas do experimento encontram-se na Figura 5.2. O tempo decorrido foi medido a partir do momento em que o pulso foi injetado.

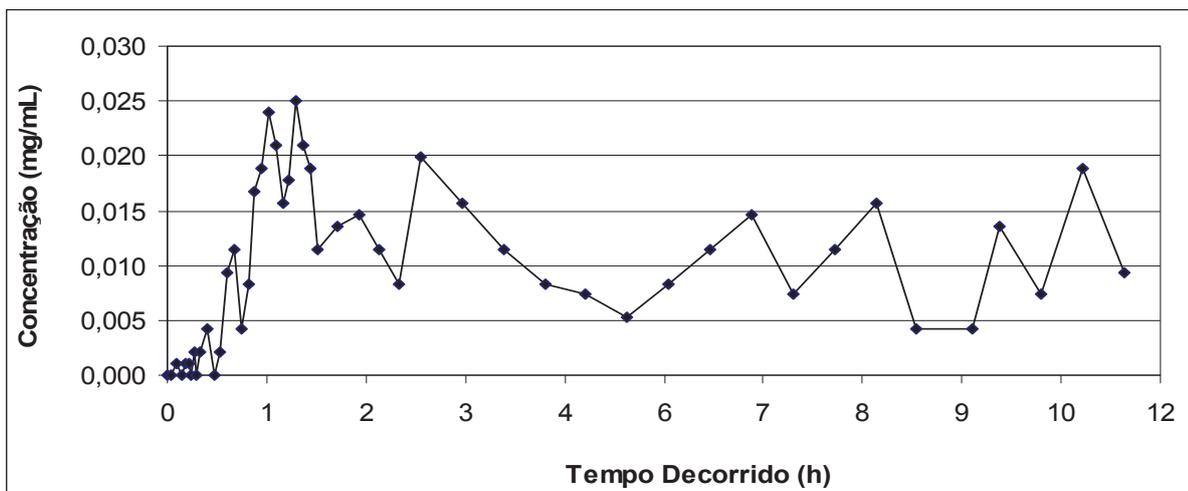


Figura 5.2: Concentrações de Dextrana Azul na corrente de saída do reator, ao longo das 12 horas de duração do ensaio hidrodinâmico do tipo pulso.

O ensaio foi interrompido antes da decorrência das 24 horas para qual foi previsto, pois os dados obtidos durante as 12 primeiras horas do experimento foram suficientes para compreensão do padrão de escoamento.

Devido à coloração do traçador injetado, foi possível observar, nos primeiros minutos do experimento, os caminhos preferenciais percorridos pelo pulso até a saída do reator. Pôde-se observar, poucos minutos após a injeção do pulso, que o traçador já havia atingido a saída do reator e em menos de uma hora o traçador começou a ser detectado nas medições em espectrofotômetro. Além disso, foi possível verificar claramente o efeito das paredes do reator sobre o escoamento do corante. Pôde-se observar que o escoamento ocorreu, durante os primeiros minutos, próximo à parede do reator no lado onde o traçador havia sido injetado. Estes efeitos podem ser verificados na Figura 5.3, onde a coloração azul indica os caminhos preferenciais seguidos pelo pulso injetado.



Figura 5.3 – Foto do reator durante ensaio hidrodinâmico com Dextrana Azul, uma hora após a injeção do pulso.

Para minimizar o efeito das paredes sobre o escoamento da corrente de alimentação, foi alterada a entrada desta corrente para que ela passasse pelo distribuidor de líquidos, juntamente com a corrente de recirculação.

Os resultados obtidos nos dois ensaios hidrodinâmicos realizados permitem inferir que o efeito da diferença da densidade entre a água e os traçadores utilizados afetou o padrão de escoamento dos mesmos no interior do reator. A densidade das soluções concentradas de NaCl e Dextrana Azul utilizadas como traçadores é provavelmente maior que a da água com que o reator foi alimentado. Consequentemente, o escoamento dos traçadores foi mais rápido do que da corrente de alimentação do reator, fazendo com que os pulsos fossem detectados na corrente de saída muito antes do $TDH_{teórico}$ de 12 horas. Vale ressaltar que este efeito só foi possível devido ao fato de que o fluxo no reator proposto é descendente.

Para que se pudesse estudar o padrão de escoamento no reator, seria importante que se utilizasse um traçador que não afetasse o padrão de escoamento, isto é, um traçador cuja densidade fosse muito próxima à da água. Como a conclusão dos ensaios hidrodinâmicos não afetaria significativamente a operação do reator, optou-se por iniciar sua operação sem a realização de novos ensaios hidrodinâmicos.

Ainda que os resultados dos ensaios hidrodinâmicos não tenham sido conclusivos, é possível inferir que o reator em questão terá um regime de escoamento próximo ao regime de um reator de mistura perfeita ideal. Sabe-se pelas características físicas (alta razão comprimento/raio, preenchimento por material suporte) e de alimentação (distribuição da corrente de entrada pelo manifold), que o reator comportar-se-ia aproximadamente como um reator do tipo *plug-flow* (Levenspiel, 2000). Porém, o reator opera com uma razão de recirculação, que altera o regime de escoamento. A razão de recirculação alta ($R \approx 700$) resulta em um comportamento hidráulico que tende a um reator de mistura completa.

Realizando-se o balanço de massa para um reator do tipo mistura perfeita, tem-se que o tempo de detenção hidráulica (θ h) é função das concentrações de entrada (C_{A0}) e de saída (C_A), além da velocidade da reação (r_A), como mostra a equação (5.1).

$$\theta h = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad (5.1)$$

Para um reator do tipo *plug-flow*, o balanço de massa resulta no equacionamento mostrado na equação (5.2).

$$\theta h = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5.2)$$

Considerando-se que este mesmo reator do tipo *plug-flow* opere com uma razão de recirculação R ($R = Q_R / Q$, onde Q_R é a vazão de recirculação e Q a vazão de alimentação do reator), o equacionamento resulta na equação (5.3).

$$\theta h = -(R+1) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5.3)$$

Nota-se que na equação (5.3), tendendo-se $R \rightarrow \infty$, o equacionamento resultará no mesmo equacionamento do reator do tipo mistura completa. Como a razão de recirculação de trabalho do reator é alta, é possível inferir que o reator em questão, ainda que apresente características de um reator do tipo *plug-flow*, operará com regime de escoamento próximo a um reator ideal de mistura completa devido à alta razão de recirculação.

5.2. Estudo da expansão do leito

Para todos os tipos de suporte testados não foi possível atingir a expansão do leito, mesmo nas vazões mais altas de recirculação. Porém, em todos os testes realizados, verificou-se que o leito não permaneceu fixo, movendo-se lentamente devido à vazão de recirculação. Esta mobilidade foi verificada especialmente quando se utilizou o suporte confeccionado em espuma e poliestireno.

Ainda que não tenha sido possível atingir a expansão do leito com nenhum dos materiais testados, optou-se por utilizar como matriz de imobilização da biomassa, o suporte confeccionado em poliuretano e poliestireno. A adoção deste suporte visou possibilitar uma comparação entre a presente pesquisa e a pesquisa realizada pelo co-orientador Gustavo Mockaitis em seu projeto de doutorado “*Remoção de Cd²⁺ e Cu²⁺ de Águas Residuárias Utilizando Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado*” (Processo FAPESP nº 07/07574-1), no qual foi utilizada como matriz de imobilização da biomassa o mesmo tipo de espuma. Em ambas as pesquisas utilizou-se 30 g de espuma de poliuretano, o que representaria uma superfície equivalente disponível para a adesão da biomassa nos dois trabalhos.

Este tipo de material suporte vem sendo estudado em pesquisas recentes, e apresenta diversas vantagens. A espuma apresenta grande área superficial devido ao grande número de poros, o que a torna favorável à adesão de grandes volumes de biomassa. A grande porosidade também favorece o transporte de massa, favorecendo ainda mais a adesão microbiana. Além disso, a densidade do conjunto espuma/poliestireno é próxima a da água quando o material

encontra-se saturado com água – este fator torna este tipo de material muito favorável quando se trabalha com leitos móveis ou expandidos. Já a estrutura de poliestireno tem como função garantir a resistência à compressão, uma vez que a espuma é altamente compressível, podendo ocasionar a compactação do leito.

5.3. Operação do reator contínuo de leito móvel descendente

A data de início de operação do reator foi 2 de Setembro de 2009. A operação foi iniciada com tempo de detenção hidráulica de 12 horas, relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ de 4 e sem adição de cádmio.

5.3.1. Condição Experimental I: $DQO/[SO_4^{2-}] = 4$

Durante esta condição experimental, o valor teórico de DQO afluente aplicado foi de 500 mg.L^{-1} e o valor teórico de $[SO_4^{2-}]$ aplicado foi de 125 mg.L^{-1} , o que resulta na relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ de 4. O valor médio de DQO afluente, aferido durante a realização das análises de acompanhamento do reator foi de $501,6 \pm 89,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e o valor médio do $[SO_4^{2-}]$ afluente aferido foi de $131,3 \pm 7,7 \text{ mg.L}^{-1}$. O valor médio da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ verificado durante as análises foi de $3,7 \pm 0,7$.

Após a inoculação do material suporte, iniciou-se a operação sem a adição de cádmio, que se estendeu por 6 dias. Em seguida aumentou-se a concentração de cádmio gradualmente, operando-se com valores de 1, 5 10 e 20 mg.L^{-1} , durante intervalos de 7, 9, 7 e 7 dias,

respectivamente. Para a alteração da concentração de cádmio afluente, não se esperou que o sistema atingisse equilíbrio. Os intervalos foram adotados de forma que o número de dias em que se realizou análises de monitoramento para cada condição operacional mantivesse-se entre 2 e 4.

Os resultados obtidos encontram-se dispostos nas Figuras 5.4 e 5.5. A Figura 5.4 apresenta o resultado do acompanhamento da DQO afluente, efluente e efluente filtrada. A Figura 5.5 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para a DQO ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

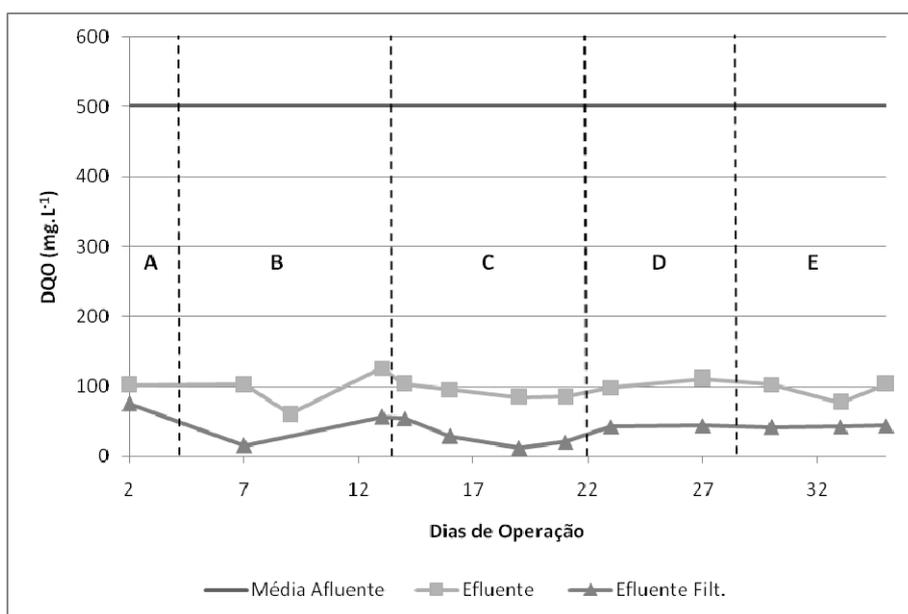


Figura 5.4: Variação da DQO afluente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

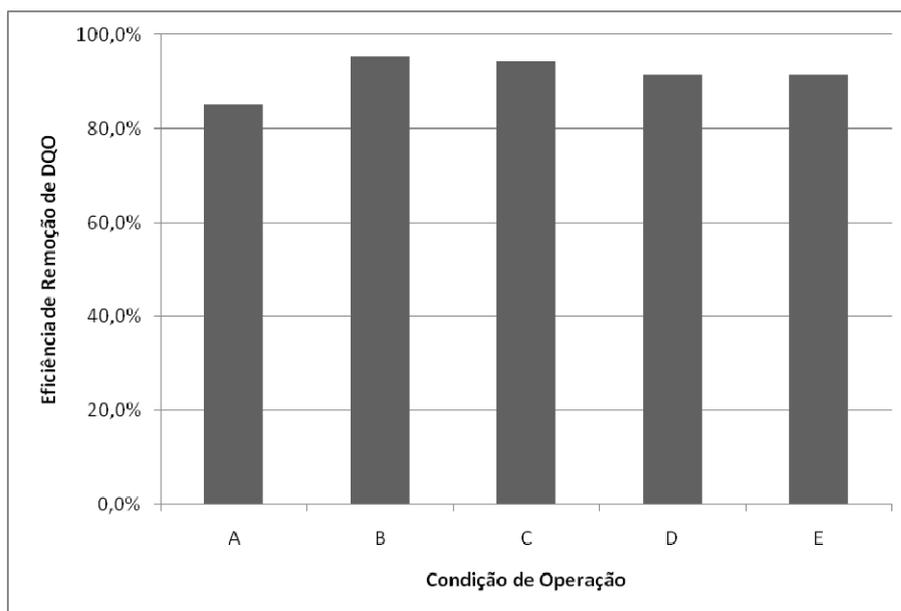


Figura 5.5: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

Foi possível observar que o reator apresentou alta eficiência na remoção de DQO, logo nos primeiros dias de operação, apresentando um valor médio de $92,7 \pm 4,1$ % de remoção. Além disso, pode-se inferir que o aumento gradual na adição de cádmio não afetou significativamente a remoção de DQO, uma vez que a eficiência de remoção manteve-se estável após cada um dos aumentos na concentração afluente de cádmio.

A observação da Figura 5.5 reforça a conclusão de que o aumento na concentração de cádmio não afetou negativamente a eficiência do reator. O pico na eficiência ocorreu durante a operação com 1 mg.L^{-1} de cádmio, atingindo 95,3 %. Após esta etapa, a eficiência diminuiu ao longo das próximas fases, atingindo um patamar de 91,5 % nas duas últimas condições, com 10 e 20 mg.L^{-1} de cádmio. Apesar de a eficiência decair ao longo da operação com adição de cádmio, esta variação foi muito pequena, sendo que os valores médios mantiveram-se sempre entre 90 e 96 %.

A Figura 5.6 apresenta o comportamento da concentração de sulfato nas correntes afluente e efluente ao reator: A Figura 5.7 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para o sulfato ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

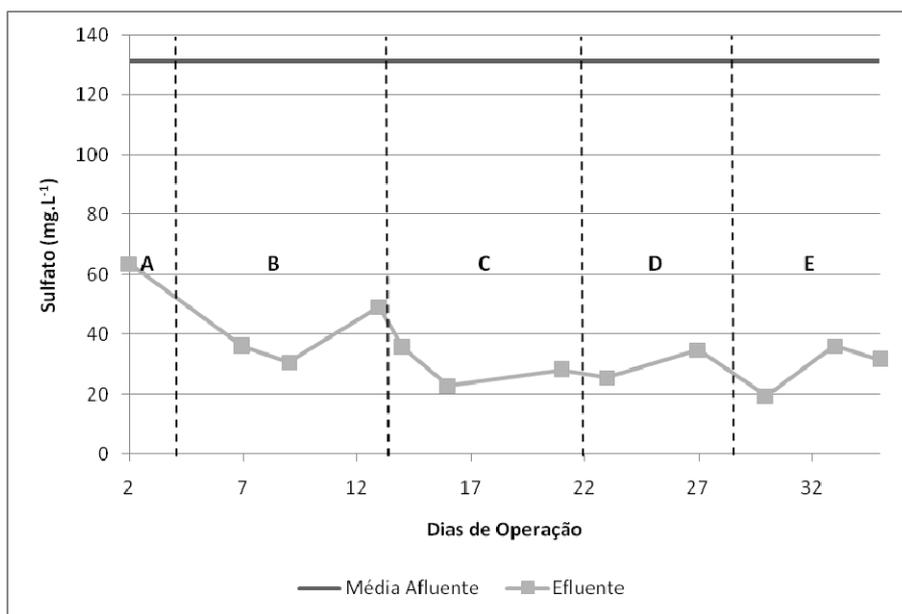


Figura 5.6: Variação da concentração de sulfato afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

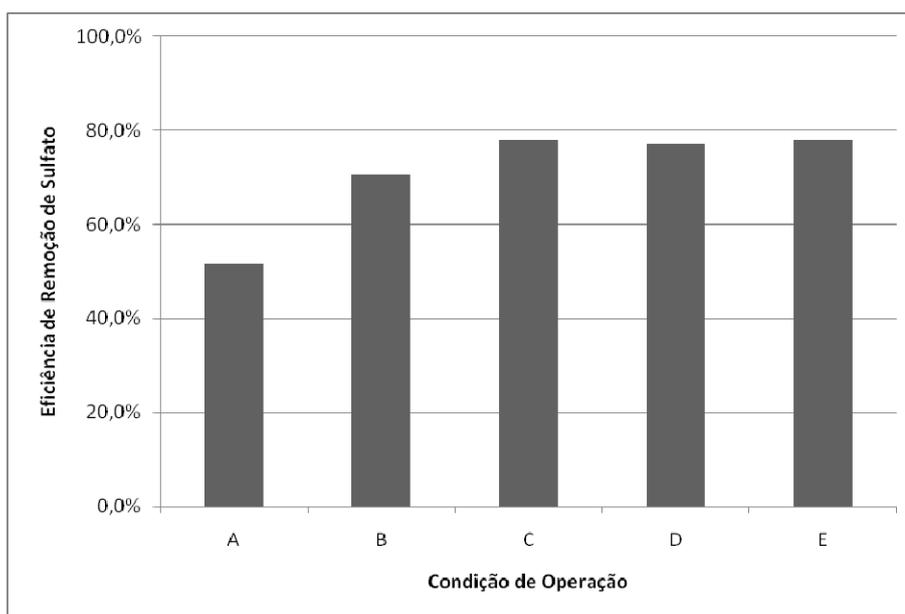


Figura 5.7: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

A observação da Figura 5.7 reforça a conclusão de que o aumento na concentração de cádmio não afetou negativamente a eficiência do reator. No caso da remoção de sulfato, o pico de remoção ocorreu durante a operação com 5 mg.L^{-1} de cádmio, atingindo 78,0 %. Após esta etapa, os valores médios de remoção mantiveram-se entre 77 e 78 %.

O sulfeto gerado pela redução biológica do sulfato foi monitorado apenas na fase líquida, na forma de sulfeto total dissolvido. A Figura 5.8 apresenta as concentrações de sulfeto no afluente e no efluente do reator:

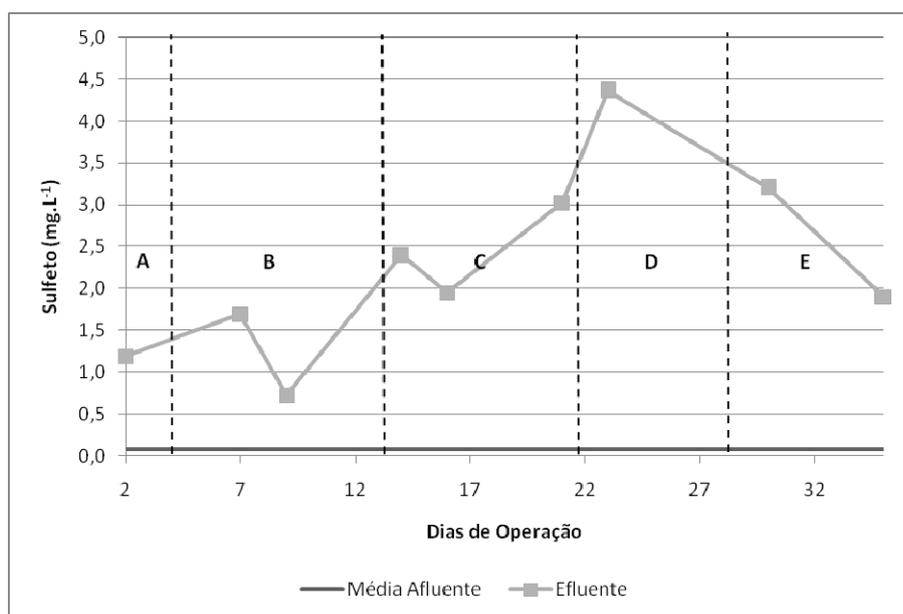


Figura 5.8: Variação da concentração de sulfeto afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

Uma vez que não é adicionado sulfeto ao afluente durante seu preparo, a presença de sulfeto na corrente afluente pode ser explicada por falhas durante o armazenamento, que poderiam possibilitar o crescimento de BRS e conseqüentemente, a redução do sulfato

presente, com geração de sulfeto. O valor médio de sulfeto apresentado no afluente foi de $0,08 \pm 0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. A produção de sulfeto teve seu pico no 23º dia de operação, com $4,36 \text{ mg.L}^{-1}$, quando o reator foi operado com 10 mg.L^{-1} de cádmio.

A Figura 5.9 apresenta o comportamento do pH na corrente afluente e efluente durante os 45 dias de operação do reator durante esta fase.

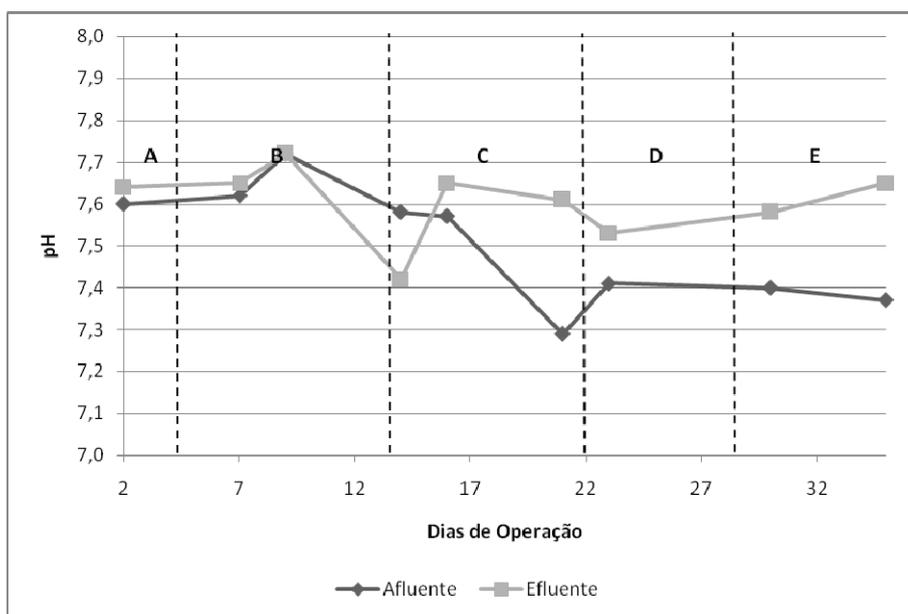


Figura 5.9: Variação do pH afluente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

Os valores de pH, tanto na corrente afluente quanto na efluente, mantiveram-se próximos da neutralidade. Com exceção de um ponto, no 14º dia de operação, os pH efluentes apresentaram valores um pouco acima dos valores de pH afluentes. O aumento do pH observado na corrente efluente durante toda a operação é um indicativo da redução biológica do sulfato que, ao ser realizada consome íons H^+ .

Nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 encontram-se os resultados referentes ao acompanhamento de ácidos voláteis totais, alcalinidade total e alcalinidade de bicarbonato.

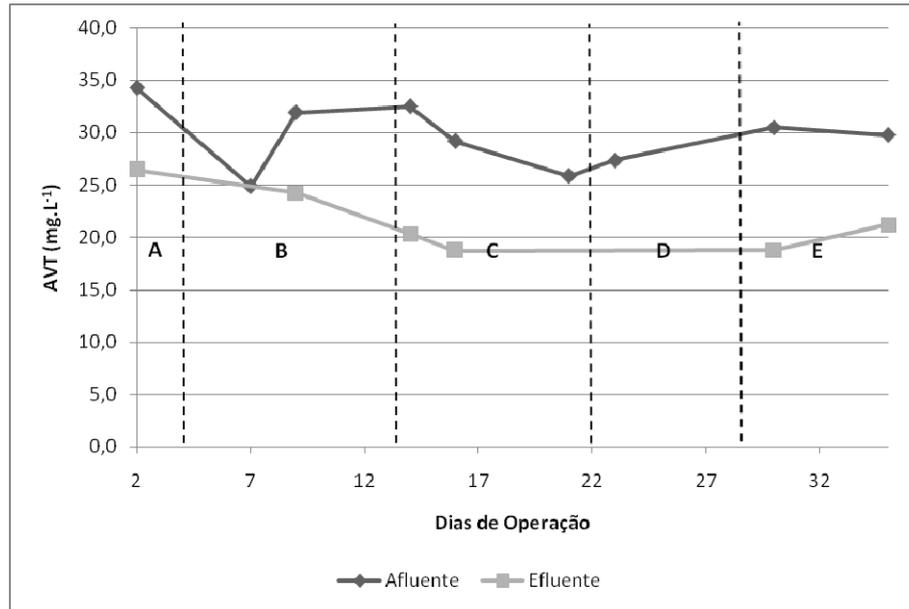


Figura 5.10: Ácidos voláteis totais (AVT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

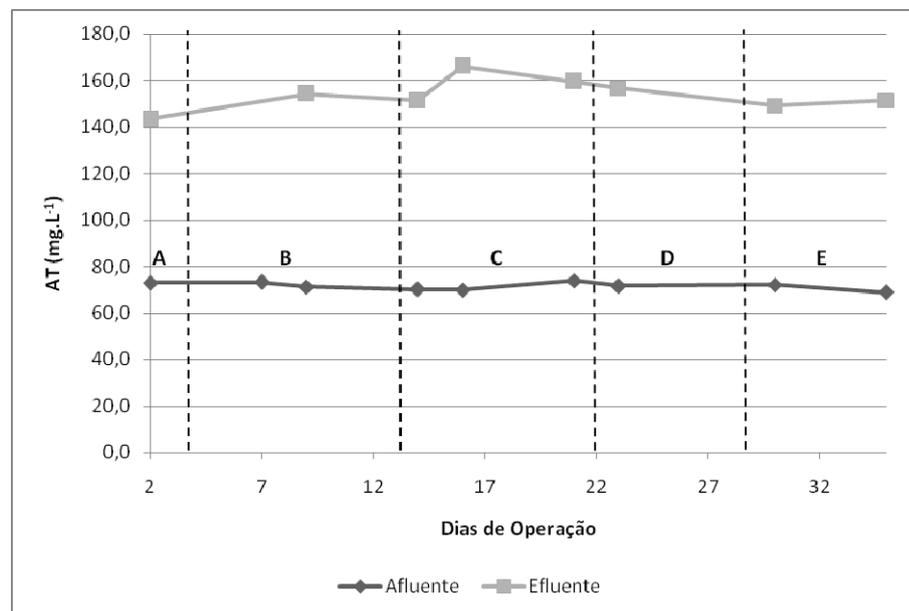


Figura 5.11: Alcalinidade total (AT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

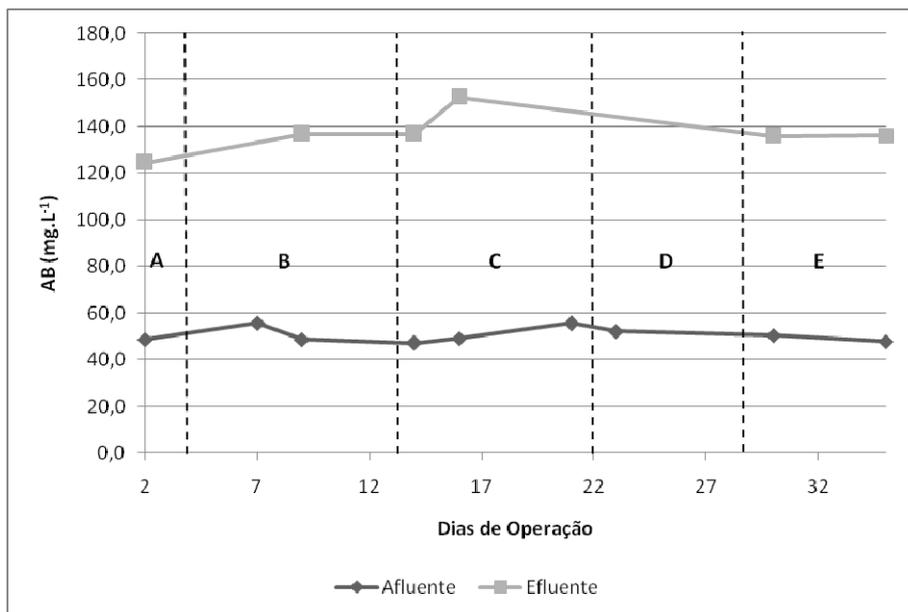


Figura 5.12: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

Os resultados mostram que o reator apresentou estabilidade, sempre produzindo alcalinidade, e consumindo ácidos voláteis, e ainda mantendo o pH próximo da neutralidade, em todas as etapas. A geração de alcalinidade também é um indicativo da redução do sulfato.

A concentração de cádmio foi acompanhada nas correntes afluente e efluente ao reator, na forma de cádmio total e cádmio dissolvido. Os resultados obtidos encontram-se na Figuras 5.13 e 5.14. A Figura 5.15 mostra ainda as eficiências médias atingidas em cada uma das fases da operação.

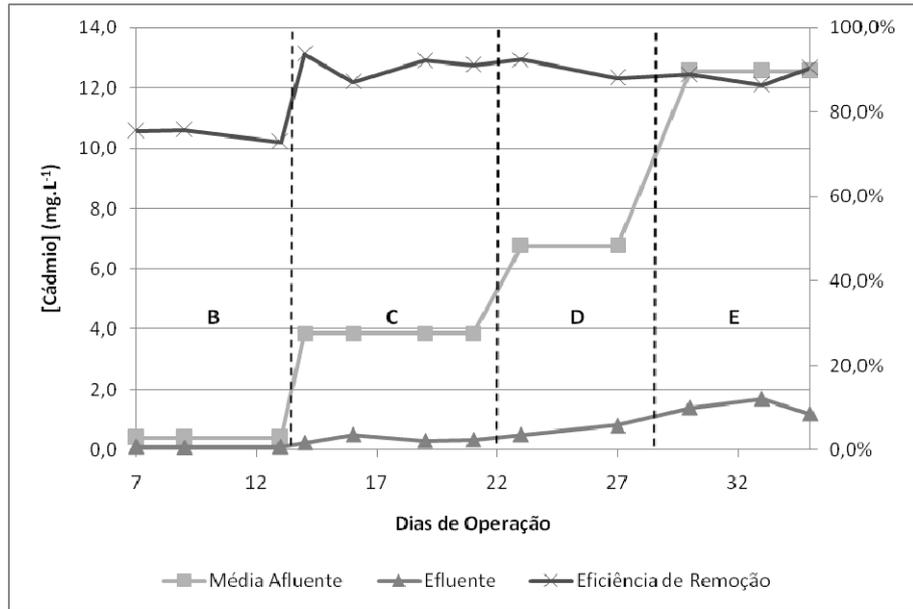


Figura 5.13: Variação da concentração de cádmio total afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

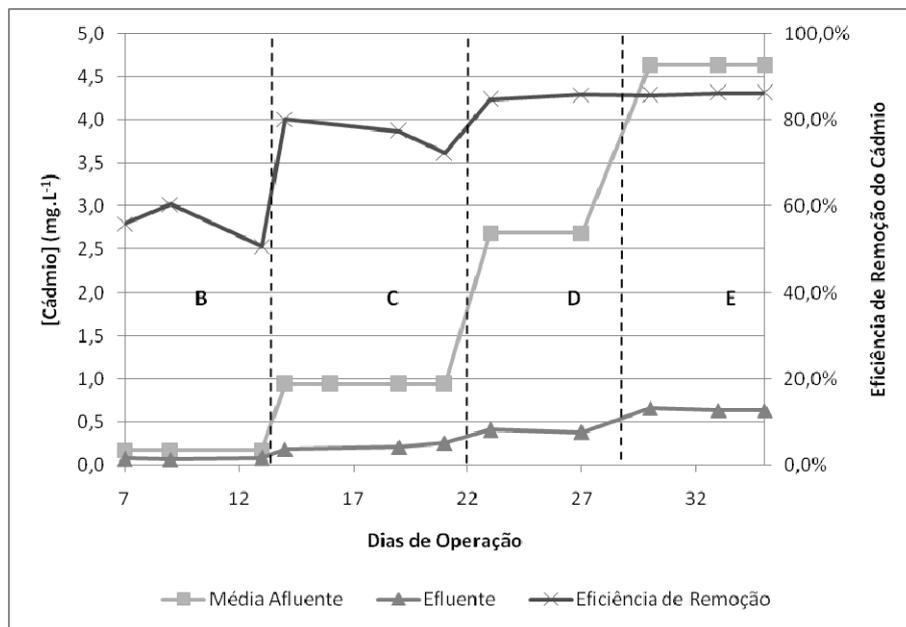


Figura 5.14: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

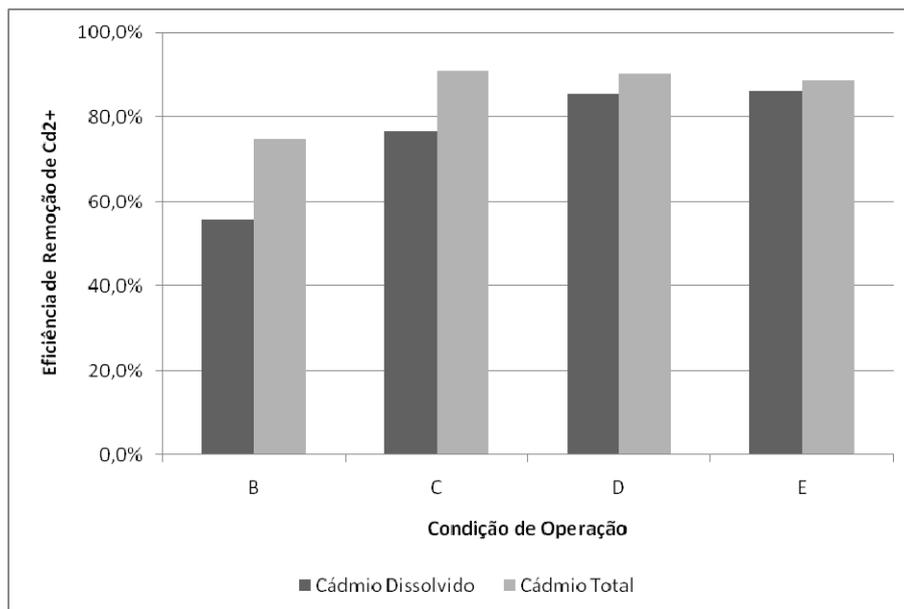


Figura 5.15 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental I, fases A a E.

É possível notar que os valores das médias afluentes de cádmio, tanto total quanto dissolvido, mantiveram-se sempre abaixo do valor teórico de cádmio adicionado. Para o cádmio total, esta diferença pode ser explicada por erros sistemáticos ocorridos durante as análises de cádmio. Já para o cádmio dissolvido, além das perdas por erros sistemáticos nas análises, a diferença entre o cádmio teórico e o medido indica que parte do cádmio adicionado ao afluente não se encontra dissolvido. Antes mesmo de entrar no reator já ocorre, na água residuária, a formação de substâncias coloidais e sulfetos metálicos (uma vez que pequenas quantidades de sulfeto já são detectadas na solução).

Pode-se observar que as concentrações obtidas para as análises de metais totais e dissolvidos forneceram resultados bem diferentes, sendo que os valores totais foram sempre maiores que os dissolvidos. Isso pode ser explicado, no caso do afluente, pela formação de compostos coloidais contendo cádmio. O cádmio contido em colóides (ou qualquer outro tipo de composto com tamanho superior a $0,22 \mu\text{m}$) não é detectado nas análises de cádmio dissolvido, uma vez que as amostras são filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ de abertura. No

caso do efluente, além da possível formação de compostos coloidais, ocorre a formação de sulfeto metálico não solúvel, que também não é detectado nesta análise.

As eficiências de remoção do cádmio aumentaram ao longo dos primeiros 15 dias de operação e mantiveram-se relativamente estáveis a partir da fase C da operação (com 5 mg.L^{-1} de cádmio). A remoção média para as análises de cádmio total foi de $86,2 \pm 7,3 \%$ e para as análises de cádmio dissolvido, $75,1 \pm 13,3 \%$.

As altas eficiências atingidas para a remoção de DQO e Sulfato ao longo de toda a operação podem ser explicadas pela remoção também elevada do cádmio – a indisponibilização do metal evita que os microrganismos sofram com efeitos tóxicos, tornando possível a manutenção de altas eficiências mesmo quando a concentração de cádmio afluente era mais alta (Fase E, com 20 mg.L^{-1} de cádmio). Além disso, a eficiência de remoção do cádmio segue tendência semelhante à eficiência de remoção de sulfato, o que reforça a hipótese de que os processos são interdependentes – quanto maior a remoção de sulfato, maior a geração de sulfeto e, conseqüentemente, maior a remoção do cádmio.

5.3.2. Condição Experimental II: $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}] = 3$

A segunda condição experimental teve início no dia 14 de Outubro de 2009. Durante esta condição experimental, o valor teórico de DQO afluente aplicado foi de 500 mg.L^{-1} e o valor teórico de $[\text{SO}_4^{2-}]$ aplicado foi de 167 mg.L^{-1} , o que resulta na relação $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ de 3. O valor médio de DQO afluente, aferido durante a realização das análises de acompanhamento do reator foi de $451,7 \pm 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e o valor médio do $[\text{SO}_4^{2-}]$ afluente

aferido foi de $151,0 \pm 14,4 \text{ mg.L}^{-1}$. O valor médio da relação $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ verificado durante as análises foi de $3,1 \pm 0,4$.

Após a inoculação do material suporte, iniciou-se a operação sem a adição de cádmio, que se estendeu por 6 dias. Em seguida aumentou-se a concentração de cádmio gradualmente, operando-se com valores de 1, 5 10 e 20 mg.L^{-1} , durante intervalos de 21, 8, 7 e 4 dias, respectivamente.

A Figura 5.16 apresenta o resultado do acompanhamento da DQO afluente, efluente e efluente filtrada. A Figura 5.17 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para a DQO ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

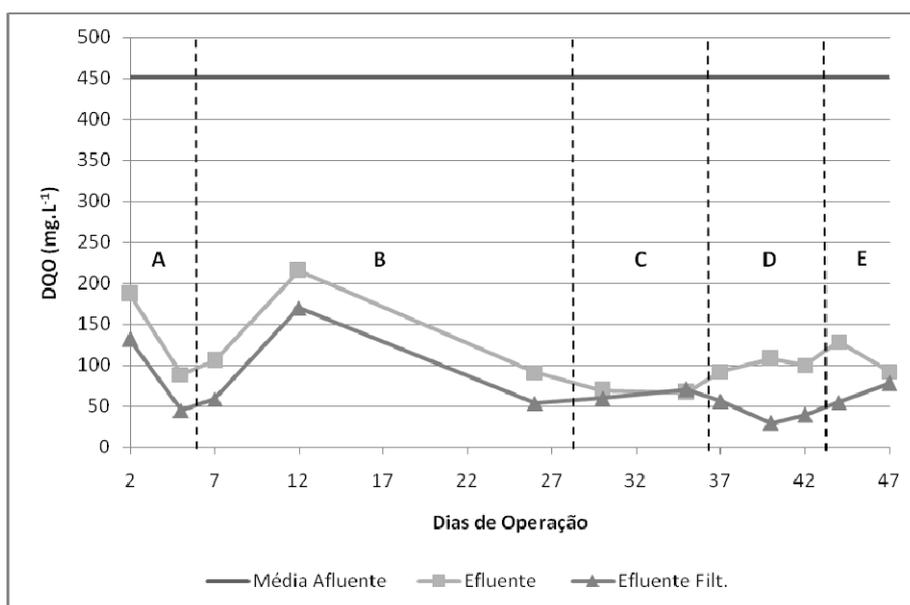


Figura 5.16: Variação da DQO afluente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

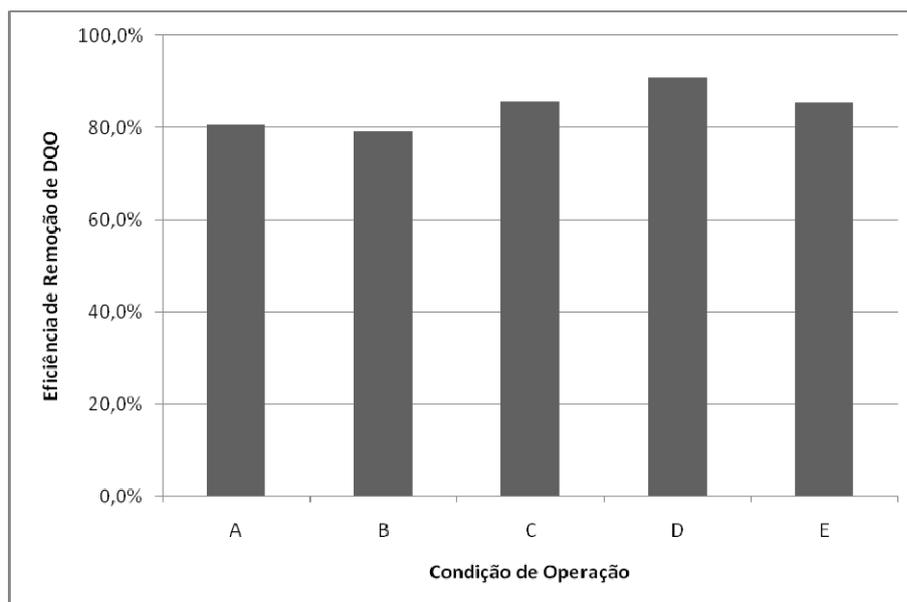


Figura 5.17: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

Durante os primeiros 25 dias de operação, o reator apresentou comportamento instável, com relação à remoção de DQO. Durante este período, houve dificuldade em se manter a vazão adequada de alimentação do reator, pois a mesma sempre diminuía (mesmo realizando-se ajustes frequentes na bomba de alimentação). No 34º dia de operação, verificou-se que a mangueira de alimentação do reator continha uma grande quantidade de material gelatinoso e esbranquiçado, que provavelmente estava impedindo que a bomba de alimentação fornecesse a vazão correta. Este material pode ter sido remanescente da 1ª condição operacional, uma vez que as mangueiras não foram trocadas entre as condições. A troca das mangueiras foi efetuada no 34º dia, e após este período, o reator apresentou comportamento estável, com $87,9 \pm 4,0$ % de remoção média, valor abaixo do obtido durante a 1ª condição operacional.

A ausência de dados entre os 14º e 24º dias de operação se deve ao fato de que durante este período ocorreram várias falhas no fornecimento de energia elétrica, o que comprometeu a alimentação do reator. Este fator também pode ter colaborado para a instabilidade do

sistema, uma vez que a comunidade biológica é afetada negativamente pela falta de alimentação.

A Figura 5.18 apresenta o comportamento da concentração de sulfato nas correntes afluyente e efluente ao reator: A Figura 5.19 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para o sulfato ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

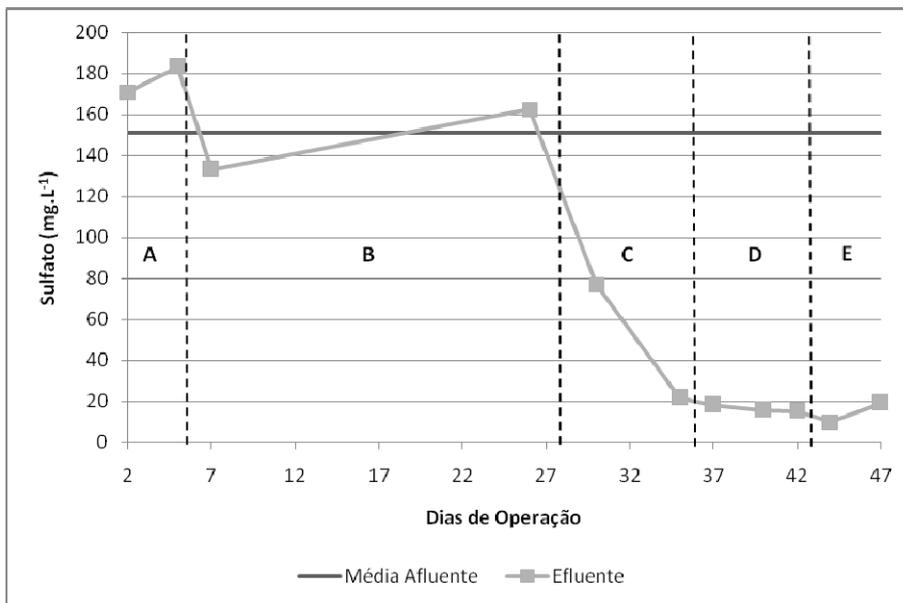


Figura 5.18: Variação da concentração de sulfato afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

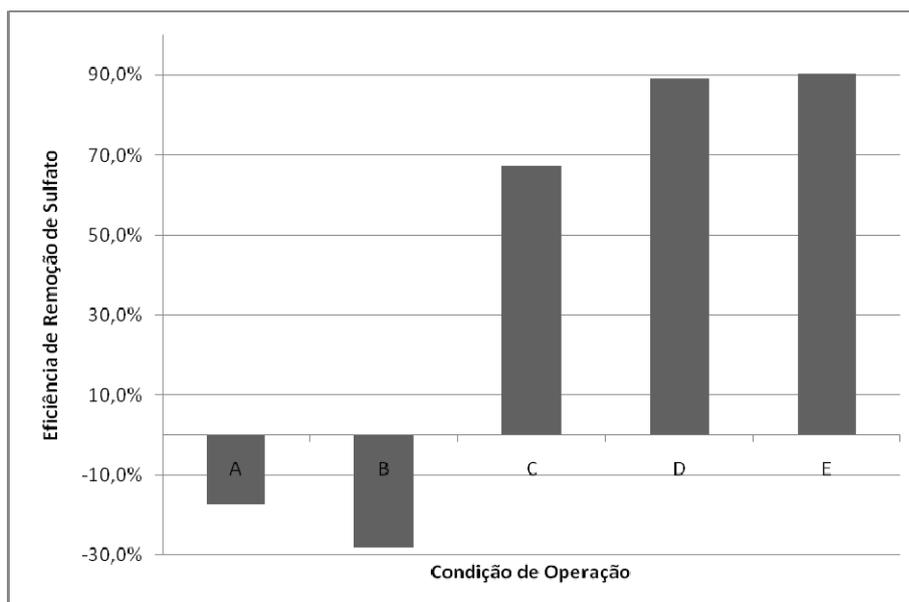


Figura 5.19: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

Mais uma vez, observa-se grande instabilidade do reator nos primeiros 34 dias de operação, que apresentou por diversas vezes, concentrações maiores de sulfato na saída do reator do que na entrada. Mesmo nos dias em que se obteve redução do sulfato, a mesma não passou de 50%. Porém, logo após a troca das mangueiras, o sistema estabilizou-se rapidamente, apresentando eficiência média de remoção de $89,0 \pm 2,7$ %, superior à verificada durante a 1ª condição operacional.

As eficiências negativas de remoção de sulfato podem ter sido causadas pela re-oxidação do sulfeto remanescente da condição operacional anterior. Como já foi dito anteriormente, foi verificado por volta do 30º dia de operação, que as mangueiras de alimentação e recirculação encontravam-se parcialmente entupidadas por um material. Este material apresentava cor branco-amarelada, que é verificada tanto no sulfeto de cádmio quanto no enxofre elementar, o que pode indicar que o material seria rico em enxofre reduzido. Como as mangueiras de alimentação e recirculação não eram impermeáveis a gases,

é possível que tenha ocorrido a re-oxidação destes compostos a sulfato, explicando assim o conteúdo de sulfato no efluente acima do afluente.

A variação na eficiência na remoção da DQO foi pequena, quando comparada à variação na eficiência de remoção do sulfato. Isso indica que a remoção de matéria orgânica é menos suscetível às condições adversas durante a operação do reator (como ausência de alimentação) do que a remoção do sulfato. Avaliando-se apenas o período de estabilidade do reator, não foi possível verificar uma influência negativa do aumento na concentração de cádmio.

O sulfeto gerado pela redução biológica do sulfato foi monitorado apenas na fase líquida. A Figura 5.20 apresenta as concentrações de sulfeto no afluente e no efluente do reator:

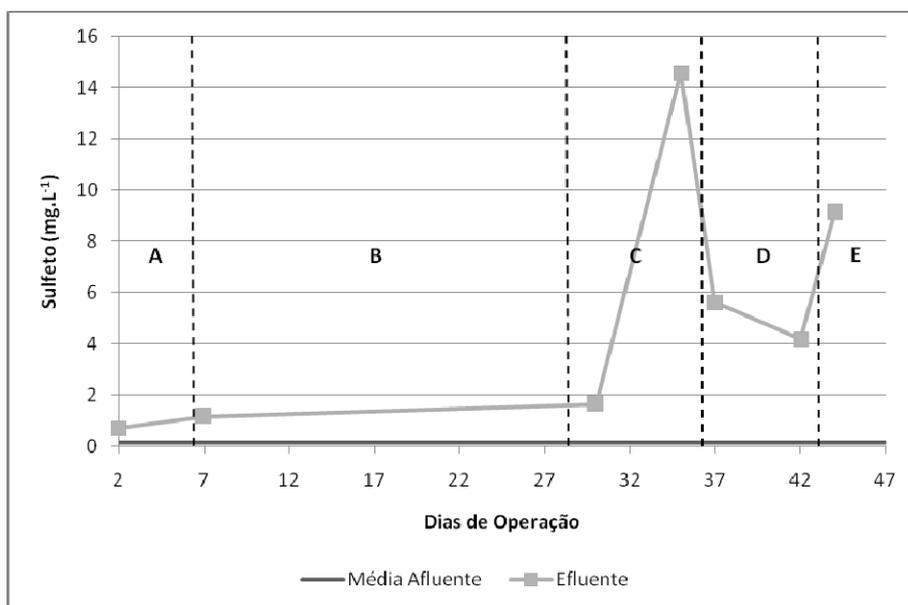


Figura 5.20: Variação da concentração de sulfeto afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

A produção de sulfeto, até o 34º dia de operação, manteve-se baixa. Porém, após a troca da mangueira de alimentação, houve um pico na produção de sulfeto, chegando a quase 15 mg.L^{-1} , valor muito superior ao valor máximo obtido durante a 1ª condição operacional ($4,36 \text{ mg.L}^{-1}$). Após esta data, a produção de sulfeto diminuiu, mas manteve-se uma produção média de $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$, superior à produção média de sulfeto obtida durante a 1ª operação.

A Figura 5.21 apresenta o comportamento do pH na corrente afluente e efluente durante os 44 primeiros dias de operação.

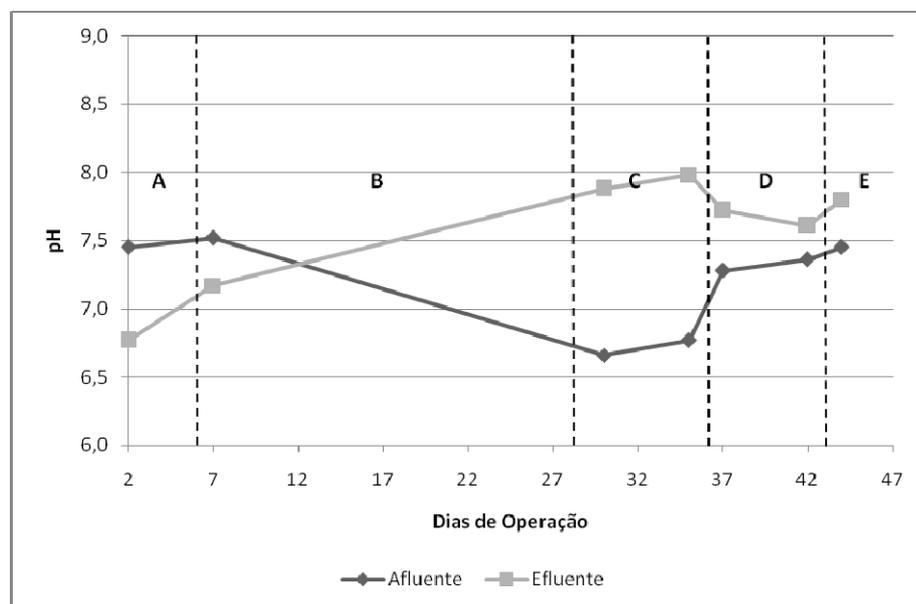


Figura 5.21: Variação do pH afluente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

O comportamento do pH durante as duas primeiras fases da operação (**A** e **B**), contrariou o verificado durante a primeira condição operacional ($[\text{DQO}]/\text{SO}_4^{2-}$ de 4), pois o pH na corrente afluente foi maior que na corrente efluente (como já foi dito anteriormente, a redução de sulfato gera alcalinidade e consome H^+ , o que deveria causar aumento do pH na corrente efluente). Durante estas fases iniciais, a redução de sulfato não foi significativa, como pode ser verificado na Figura 5.18, e isso pode explicar o comportamento verificado

para o pH. Após a troca das mangueiras e estabilização do sistema, verificou-se que o pH efluente passou a ser maior que o efluente, comportamento que condiz com a redução de sulfato verificada após o 34º dia.

Nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 encontram-se os resultados referentes ao acompanhamento de ácidos voláteis totais, alcalinidade total e alcalinidade de bicarbonato.

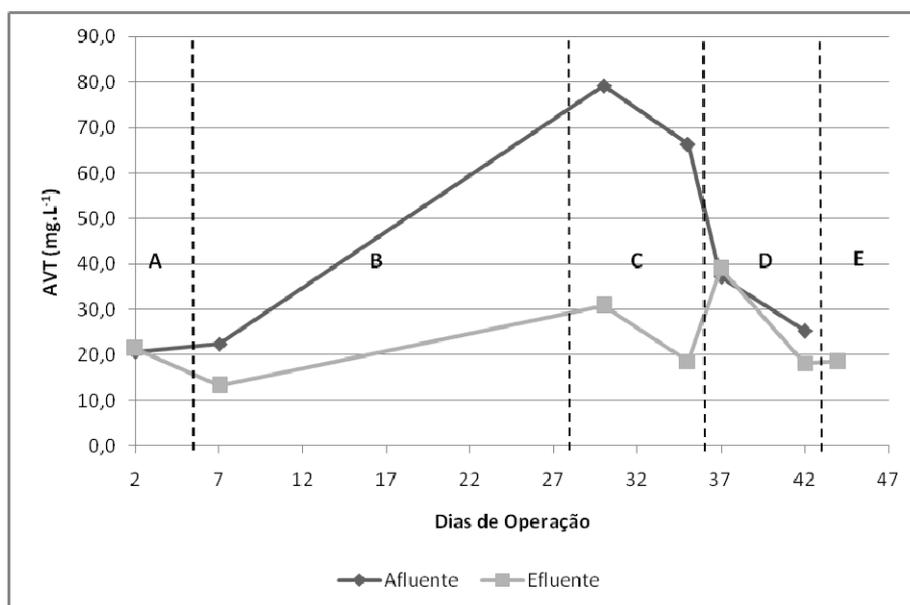


Figura 5.22: Ácidos voláteis totais (AVT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

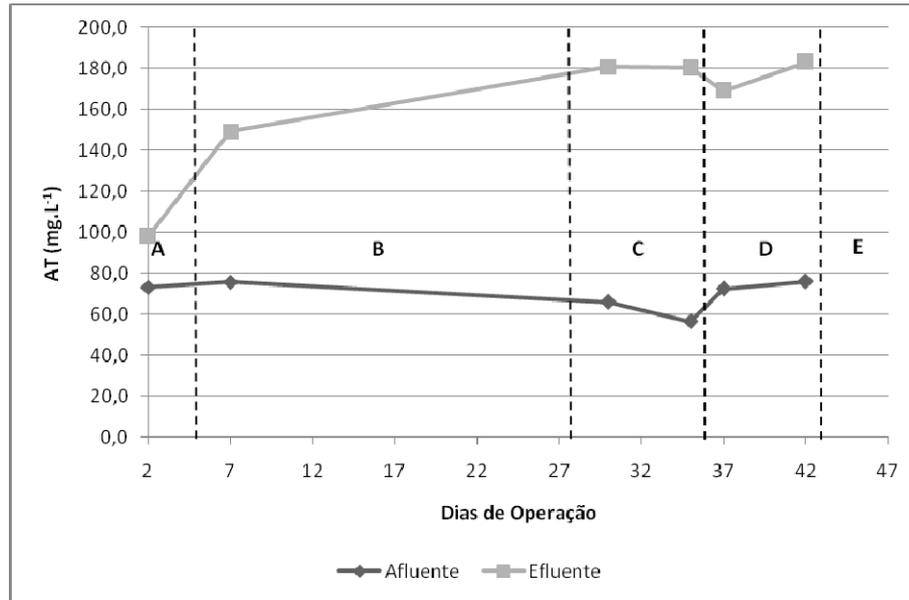


Figura 5.23: Alcalinidade total (AT) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

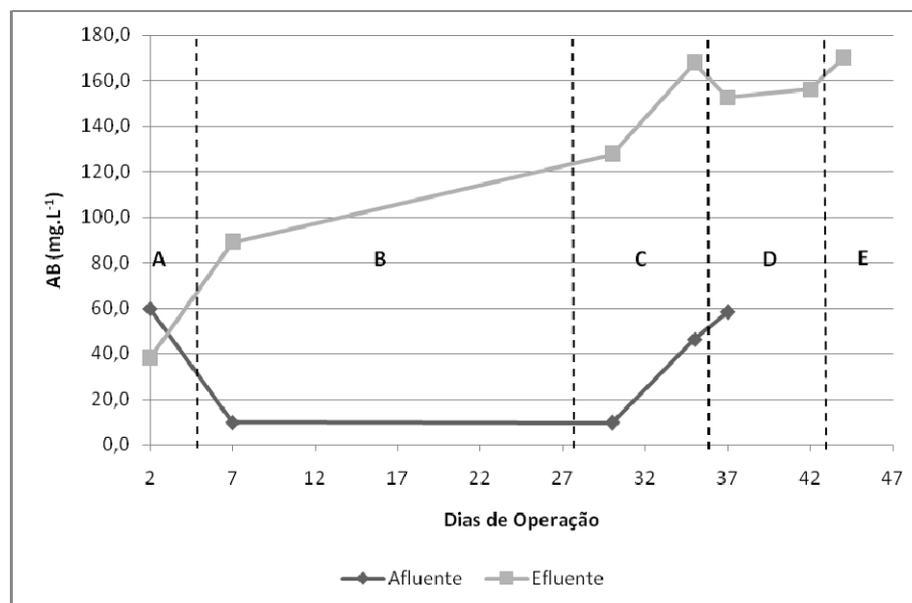


Figura 5.24: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

A geração de alcalinidade, assim como todos os outros parâmetros comportou-se de forma instável nos primeiros 34 dias da operação. Após este período, o reator passou a

comportar-se de forma mais estável, gerando alcalinidade e consumindo os ácidos voláteis. A geração de alcalinidade foi mais alta do que na condição operacional I (após a estabilização), o que condiz com o comportamento esperado, uma vez que a concentração de sulfato efluente era mais alta, uma maior quantidade de sulfato foi reduzida a sulfeto, resultando em uma maior geração de alcalinidade.

A concentração de cádmio foi acompanhada nas correntes afluyente e efluente ao reator, na forma de cádmio total e cádmio dissolvido. Os resultados obtidos encontram-se na Figuras 5.25 e 5.26.

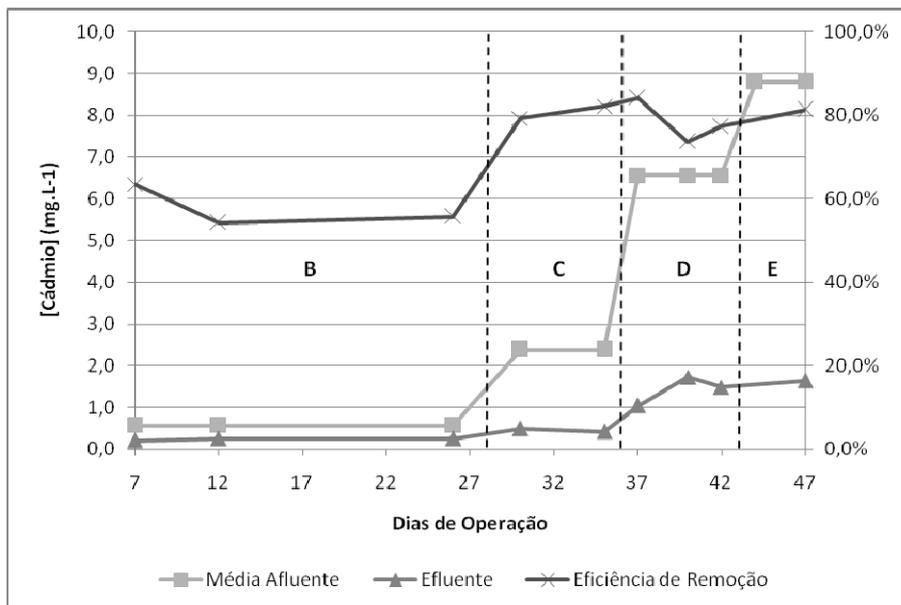


Figura 5.25: Variação da concentração de cádmio total afluyente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

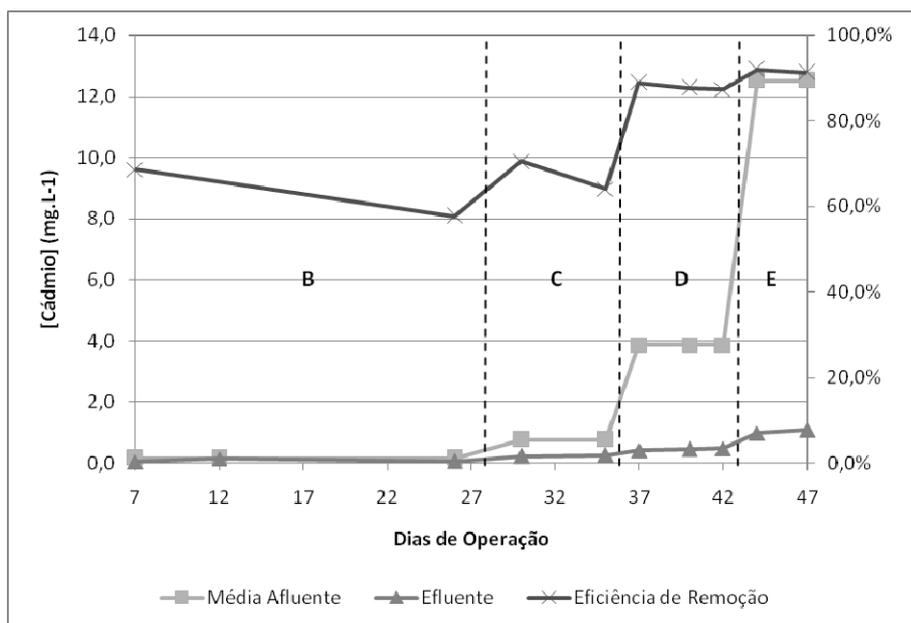


Figura 5.26: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

A eficiência de remoção do cádmio foi relativamente baixa e instável durante as fases B e C, quando a operação do reator não foi estável. A baixa redução do sulfato, e consequente baixa geração de sulfeto, pode ter sido responsável pelas baixas eficiências neste período. Após a estabilização do sistema, a eficiência de remoção estabilizou-se em valores relativamente altos, porém, abaixo dos obtidos durante a condição operacional I. A remoção média para as análises de cádmio total foi de $72,4 \pm 11,6 \%$ e para as análises de cádmio dissolvido, $71,4 \pm 26,2 \%$.

A Figura 5.27 ilustra a evolução da eficiência de remoção de cádmio, total e dissolvido, ao longo das 5 fases de operação. É possível observar que as eficiências aumentaram significativamente após o término da Fase C (por volta do 37º dia), quando o reator passou a operar de maneira estável.

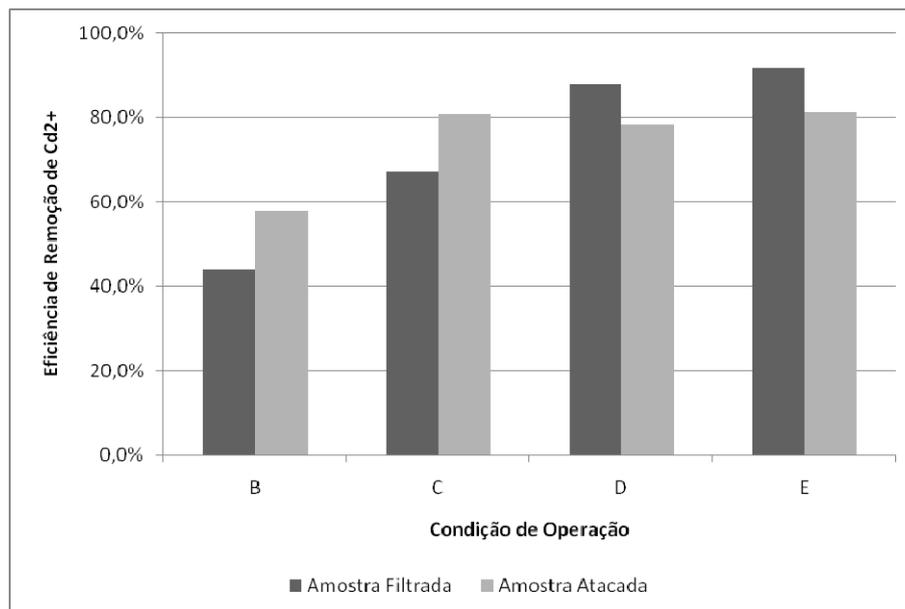


Figura 5.27 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental II, fases A a E.

Mais uma vez foi possível observar que as maiores eficiências de remoção tanto de DQO quanto de sulfato ocorreram nas mesmas etapas em que ocorreram as maiores eficiências de remoção de cádmio.

5.3.3. Condição Experimental III: $DQO/[SO_4^{2-}] = 2$

A terceira condição experimental iniciou-se no dia 24 de Janeiro de 2010. Durante esta condição experimental, o valor teórico de DQO afluente aplicado foi de 500 mg.L^{-1} e o valor teórico de $[SO_4^{2-}]$ aplicado foi de 250 mg.L^{-1} , o que resulta na relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ de 2. O valor médio de DQO afluente, aferido durante a realização das análises de acompanhamento do reator foi de $509,8 \pm 63,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e o valor médio do $[SO_4^{2-}]$ afluente aferido foi de $203,9$

$\pm 45,3 \text{ mg.L}^{-1}$. O valor médio da relação $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ verificado durante as análises foi de $2,7 \pm 1,1$.

Após a inoculação do material suporte, iniciou-se a operação sem a adição de cádmio, que se estendeu por 6 dias. Em seguida aumentou-se a concentração de cádmio gradualmente, operando-se com valores de 1, 5 10 e 20 mg.L^{-1} , durante intervalos de 8, 8, 8 e 3 dias, respectivamente.

A Figura 5.28 apresenta o resultado do acompanhamento da DQO afluente, efluente e efluente filtrada. A Figura 5.29 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para a DQO ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

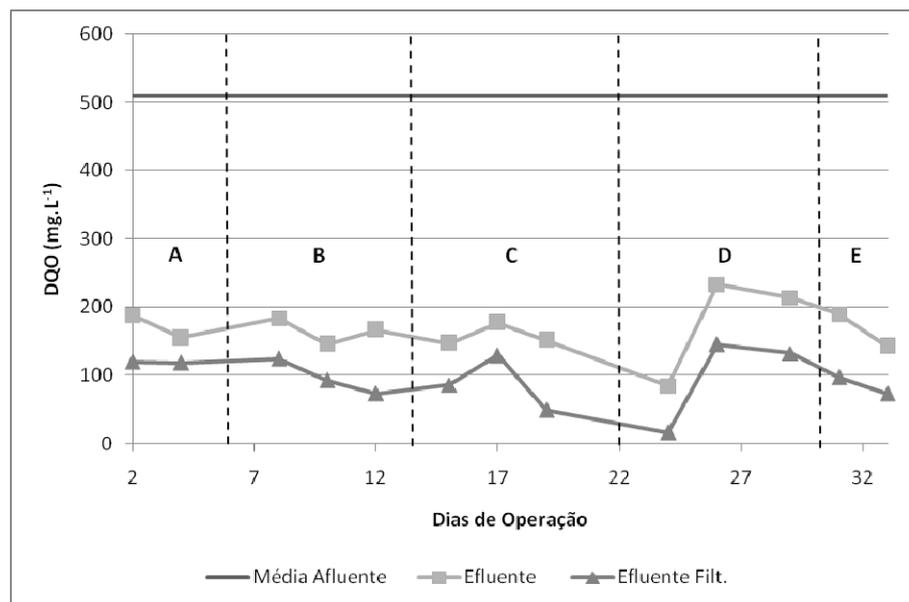


Figura 5.28: Variação da DQO afluente, efluente, efluente filtrada no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

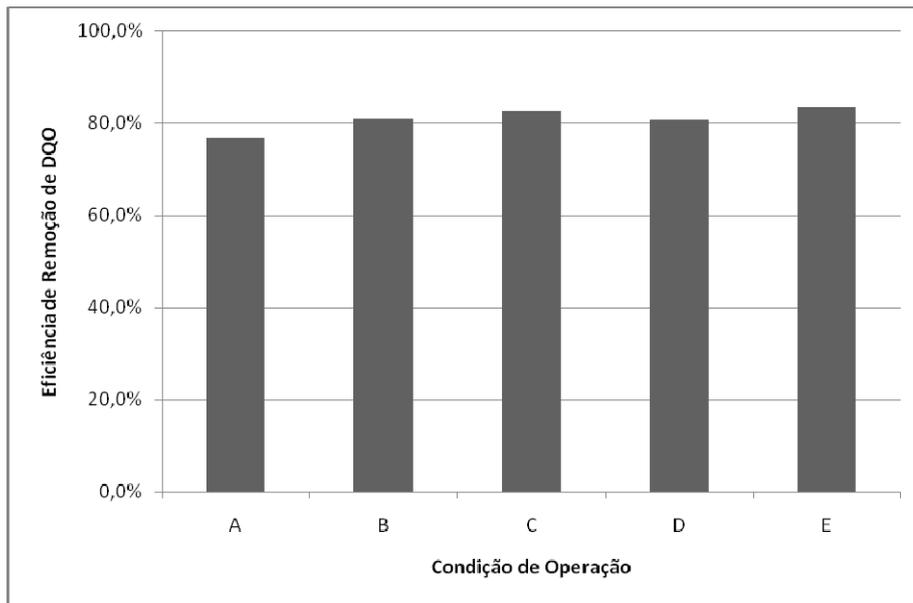


Figura 5.29: Eficiências médias de remoção de DQO no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

Apesar de diversos problemas operacionais ocorridos nesta condição operacional, os valores médios de remoção de DQO mantiveram-se estáveis ao longo de todas as fases, não sendo verificados efeitos significativos do aumento gradual na concentração de cádmio, porém, foram atingidas eficiências de remoção menores do que nas condições operacionais anteriores. O pico de remoção de DQO ocorreu na fase C (5 mg de Cádmio/L).

A Figura 5.30 apresenta o comportamento da concentração de sulfato nas correntes afluente e efluente ao reator: A Figura 5.31 mostra a variação nas eficiências médias de remoção para o sulfato ao longo das cinco condições operacionais atingidas (A a E).

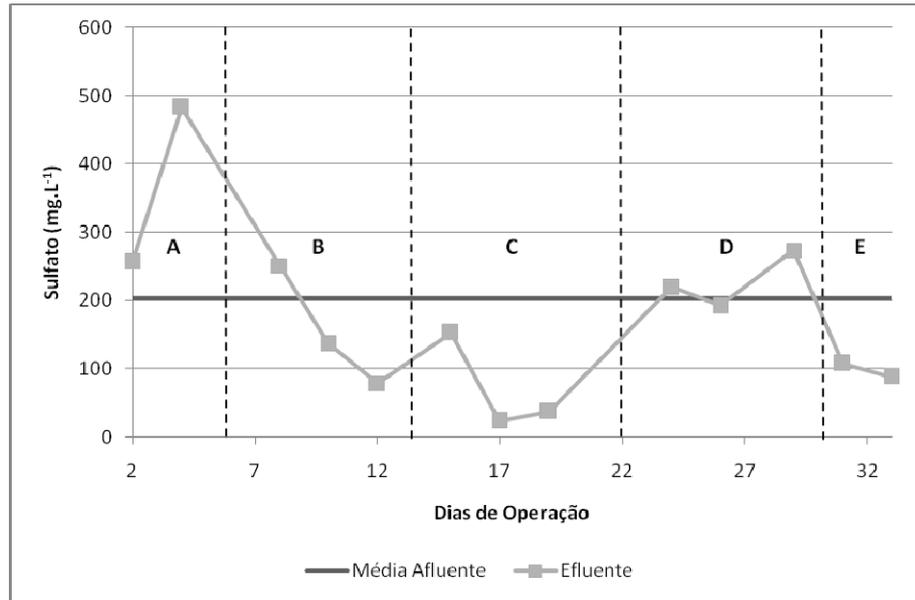


Figura 5.30: Variação da concentração de sulfato afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

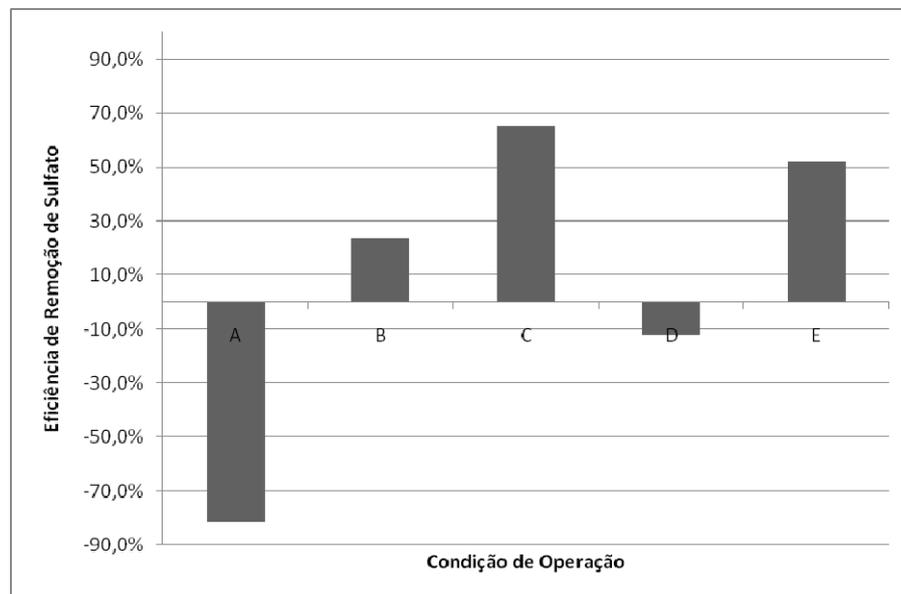


Figura 5.31: Eficiências médias de remoção de sulfato no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

Novamente, o comportamento do reator em relação à remoção de sulfato foi instável durante toda a operação. Por diversas vezes, verificou-se a presença de uma quantidade maior

de sulfato na saída do que na entrada do reator. Nota-se que durante a fase A, ocorreu a eficiência mais negativa de remoção. Isso pode ser explicado pela re-oxidação do enxofre presente nas mangueiras de alimentação e recirculação, bem como no interior da bomba de recirculação e do amortecedor de pulso da mesma, já que estes equipamentos não foram trocados, apenas limpos entre as condições operacionais II e III. No 8º dia de operação, para se contornar o problema da re-oxidação do enxofre, foi efetuada uma limpeza das mangueiras de alimentação e recirculação. Após a limpeza das mangueiras, houve um aumento na eficiência (fases B e C, sendo que o pico na eficiência ocorreu na fase C com 88,4%). Porém, novamente após este período, o reator voltou a apresentar eficiências negativas de remoção de sulfato. No 30º dia optou-se por trocar as mangueiras de alimentação por mangueiras novas e impermeáveis ao oxigênio. Após a troca das mangueiras, houve um aumento da eficiência novamente (fase E). Devido aos problemas operacionais ocorridos não foi possível inferir sobre a influência do aumento na concentração de cádmio sobre a eficiência de remoção do sulfato.

O sulfeto gerado pela redução biológica do sulfato foi monitorado apenas na fase líquida. A Figura 5.32 apresenta as concentrações de sulfeto no afluente e no efluente do reator:

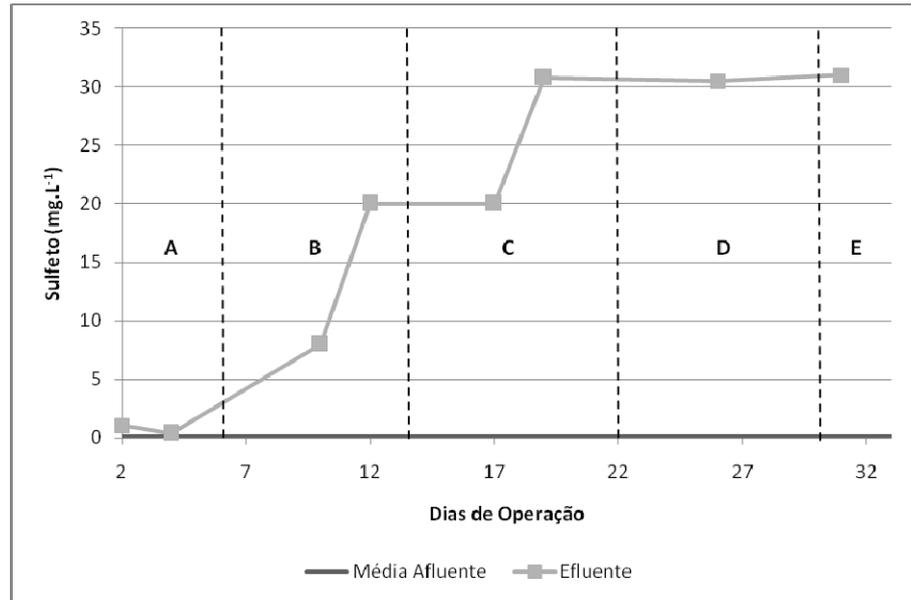


Figura 5.32: Variação da concentração de sulfeto afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

Nota-se que a quantidade de sulfeto produzido biogênicamente foi sempre crescente ao longo da operação. As quantidades de sulfeto geradas foram altas, se comparadas às fases anteriores. Ainda que o sulfato remanescente no efluente tenha sido alto, e mesmo acima do valor afluyente em diversas ocasiões, o sulfeto gerado foi alto. Isto poderia indicar que foram oxidadas grandes quantidades de sulfato a sulfeto, em concordância com a hipótese de re-oxidação do sulfeto remanescente (que teria sido posteriormente, reduzido a sulfeto novamente).

A Figura 5.33 apresenta o comportamento do pH na corrente afluyente e efluente.

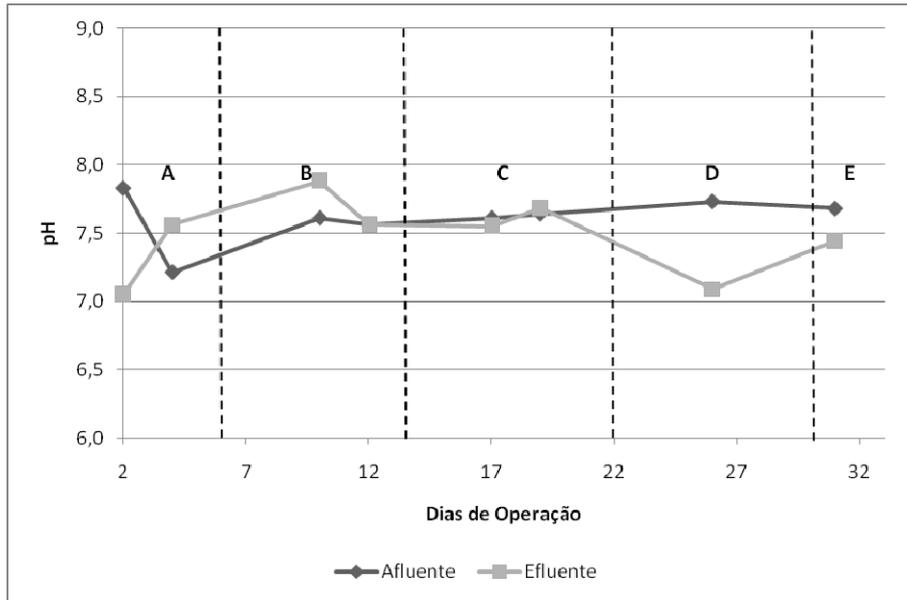


Figura 5.33: Variação do pH afluente e do pH efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

A variação do pH ao longo da operação do reator é condizente com a instabilidade observada ao longo de todo o período. Em algumas ocasiões, o pH afluente foi maior e em outras foi menor do que o pH efluente, e os valores mantiveram-se sempre em torno da neutralidade.

Nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 encontram-se os resultados referentes ao acompanhamento de ácidos voláteis totais, alcalinidade total e alcalinidade de bicarbonato.

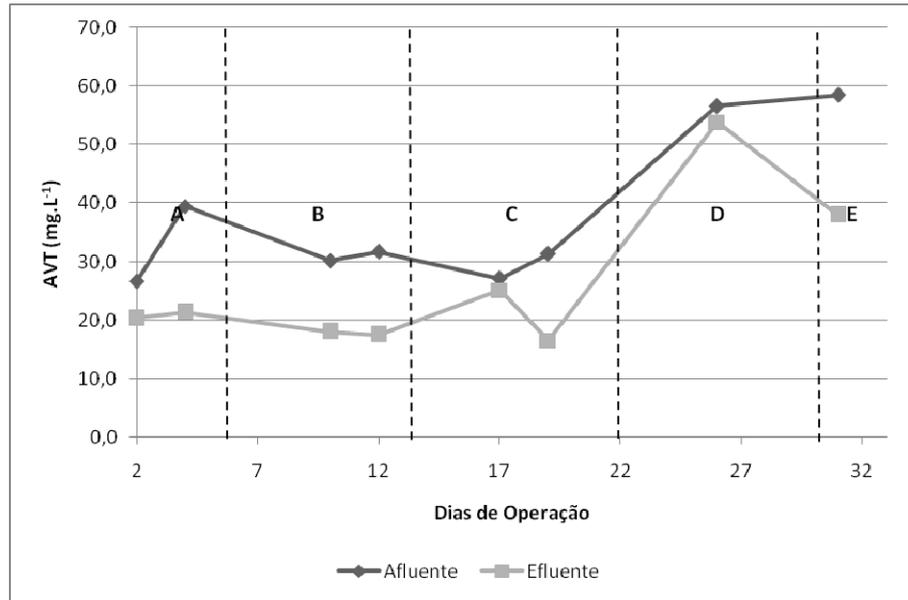


Figura 5.34: Ácidos voláteis totais (AVT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

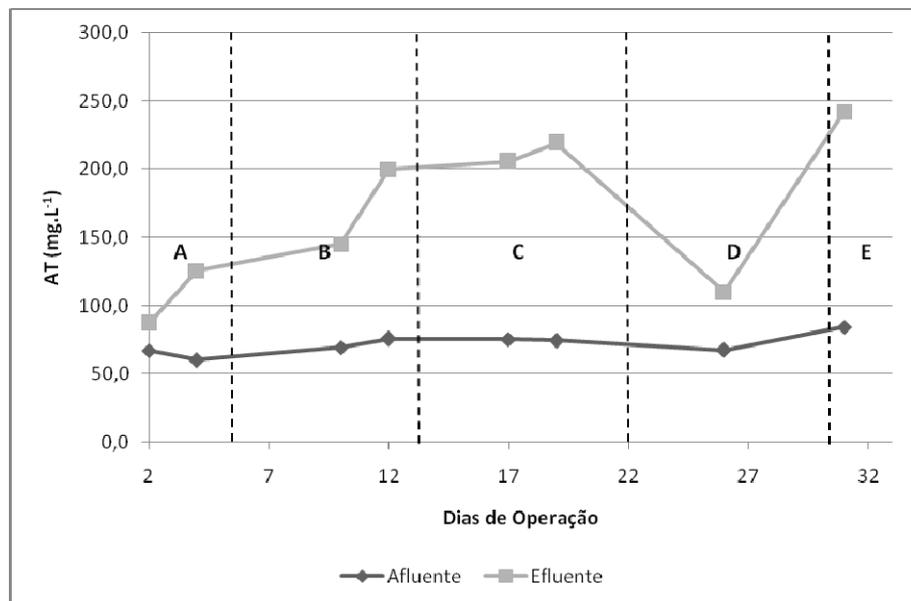


Figura 5.35: Alcalinidade total (AT) afluyente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

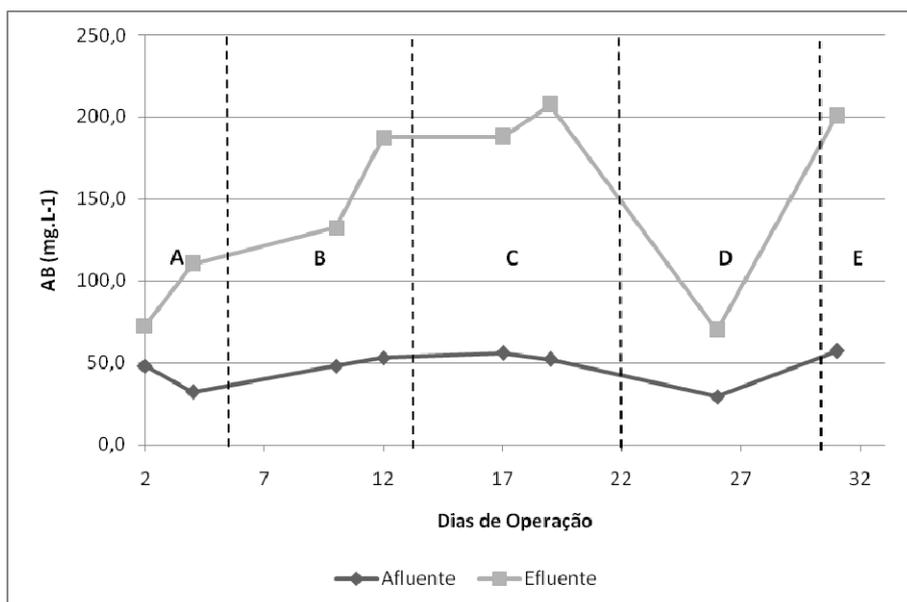


Figura 5.36: Alcalinidade de Bicarbonato (AB) afluente e efluente no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

Os ácidos voláteis sofreram uma diminuição durante a Fase D, porém, logo após a troca das mangueiras (30º dia), houve um aumento no acúmulo de ácidos voláteis. Ainda que instável, o reator gerou alcalinidade ao longo de toda a operação, o que é um indicativo da redução do sulfato. Nos picos, a geração de alcalinidade superou a geração máxima verificada nas duas outras condições operacionais, o que condiz com a maior redução de sulfato ocorrida. Após a limpeza das mangueiras, realizada no 8º dia de operação, houve um aumento na geração de alcalinidade. Na Fase D, pouco antes da troca das mangueiras de alimentação do reator, verifica-se que a geração de alcalinidade diminuiu, sendo retomada após a troca das mangueiras.

A concentração de cádmio foi acompanhada nas correntes afluente e efluente ao reator, na forma de cádmio total e cádmio dissolvido. Os resultados obtidos encontram-se na Figuras 5.37, 5.38 e 5.39.

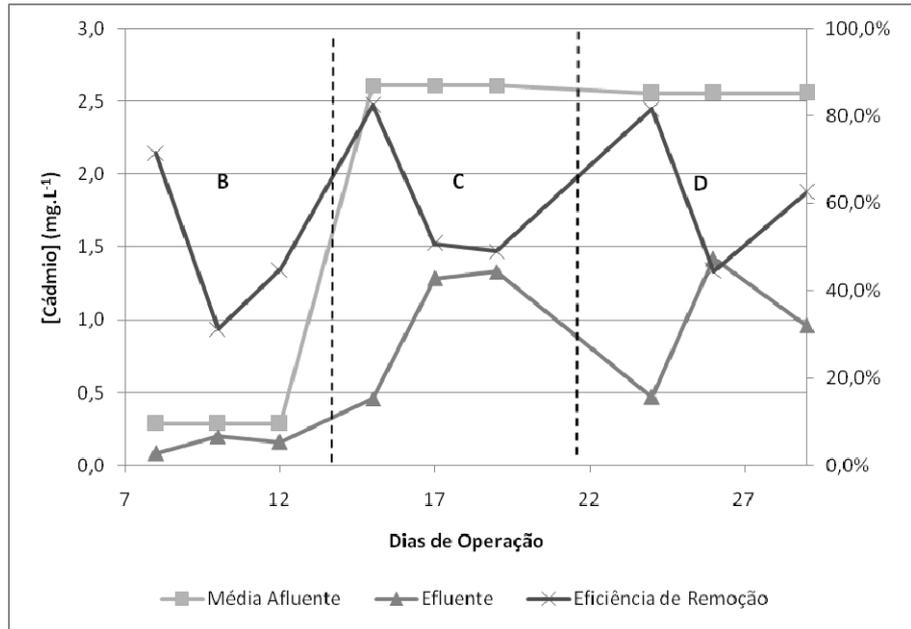


Figura 5.37: Variação da concentração de cádmio total afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

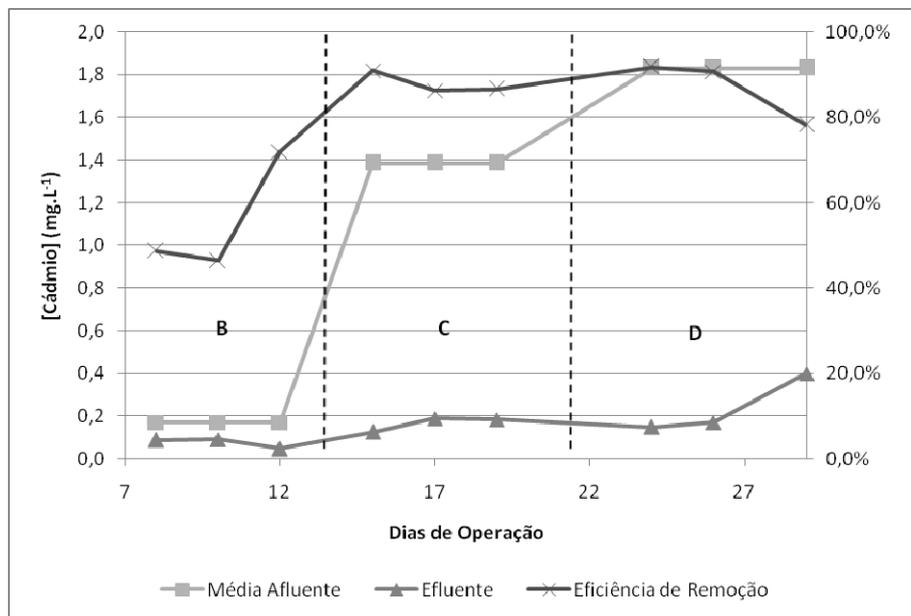


Figura 5.38: Variação da concentração de cádmio dissolvido afluente, efluente e da eficiência de remoção no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

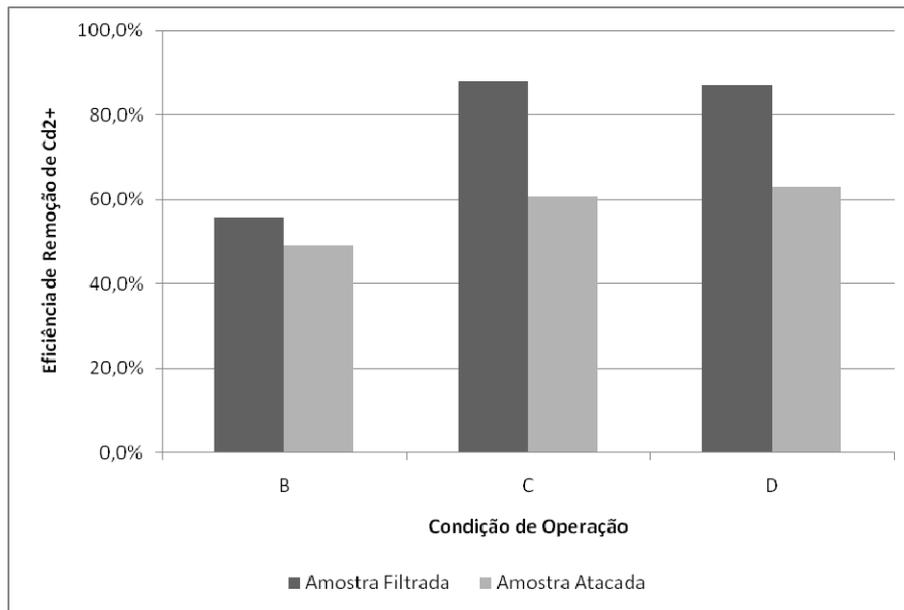


Figura 5.39 - Eficiências médias de remoção de cádmio total e dissolvido no reator durante a Condição Experimental III, fases A a E.

Assim como nas outras operações, os valores afluentes de cádmio mantiveram-se sempre abaixo do cádmio teórico. Porém, durante esta operação, os valores afluentes aferidos foram ainda mais baixos do que o verificado nas outras fases. Verificou-se que o comportamento da remoção foi instável, e que os valores de eficiência de remoção foram aquém dos observados nas outras condições operacionais.

Além dos problemas operacionais já mencionados, houve uma perda de amostras para análises de metais de Fase E. Portanto, esta fase não apresentou resultados nos gráficos acima. Devido a estes problemas, não foi possível analisar conclusivamente os dados.

As Figuras 5.40, 5.41 e 5.42 apresentam uma comparação entre as eficiências de remoção obtidas para as condições I, II e III, ao longo das fases A a E.

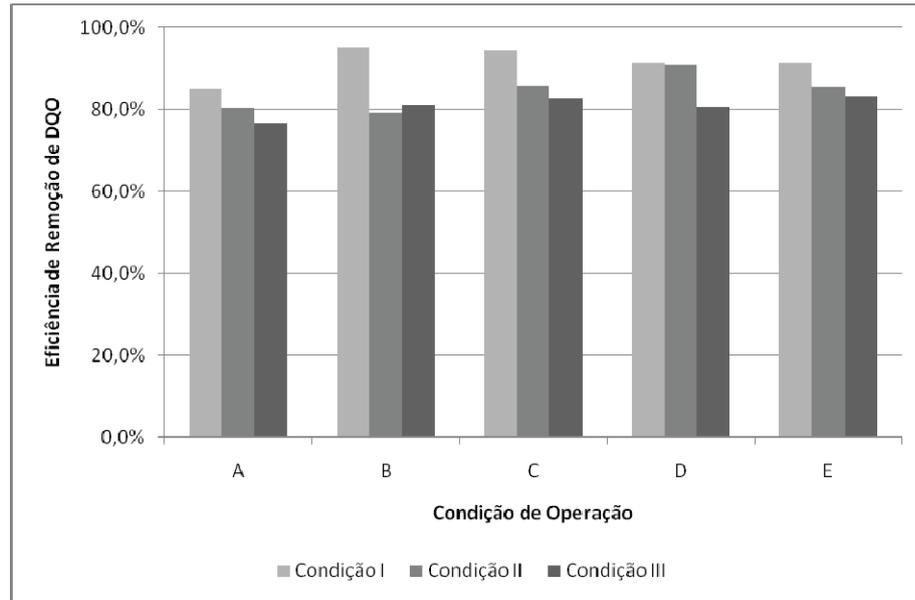


Figura 5.40 – Eficiências médias de remoção de DQO ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.

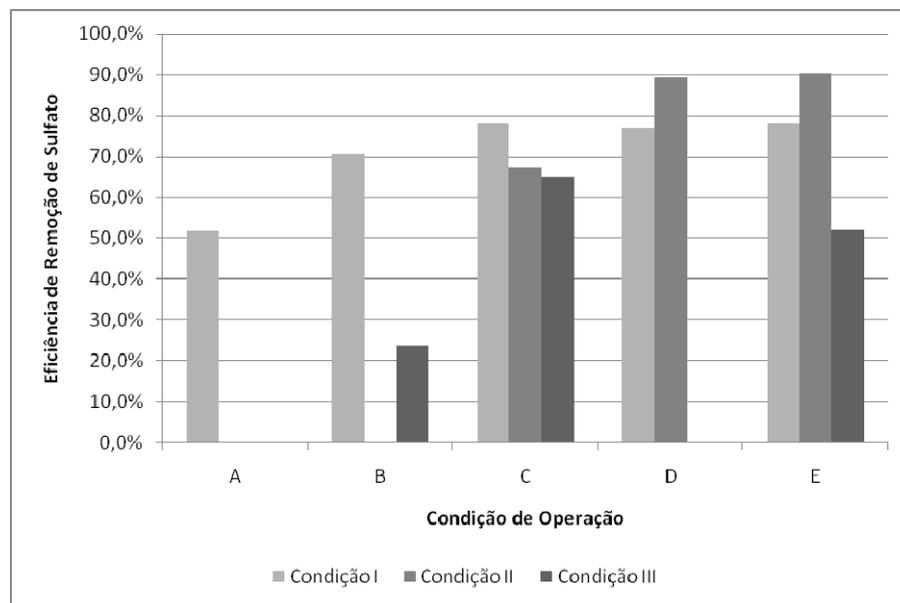


Figura 5.41 – Eficiências médias de remoção de Sulfato ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.

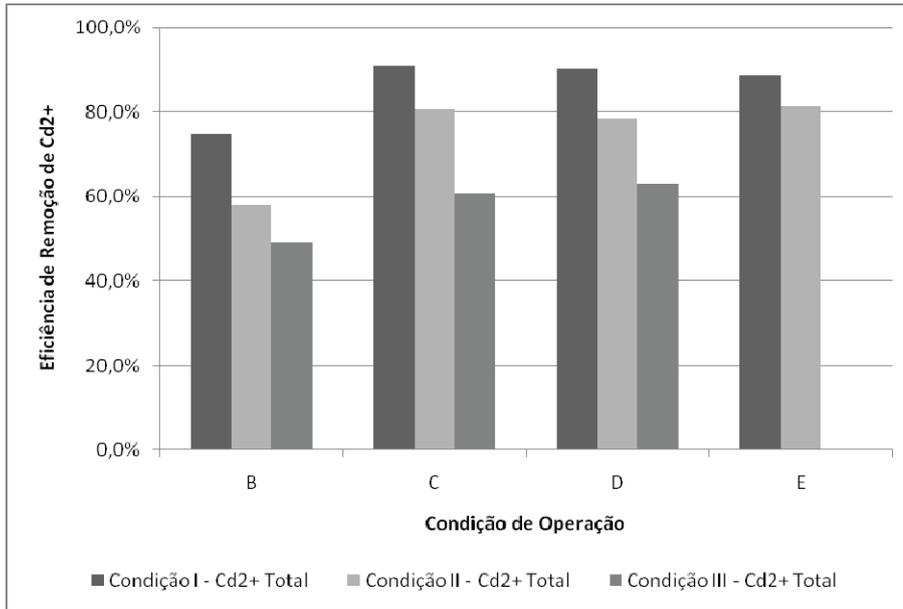


Figura 5.42 – Eficiências médias de remoção de Cd²⁺ total ao longo das fases A a E, para as condições operacionais I, II e III.

Pode-se observar que em termos de DQO, as eficiências de remoção ao longo das fases A a E não apresentaram valores muito diferentes entre as condições I, II e III, sendo que a condição I apresentou sempre as maiores eficiências de remoção. Já em termos de sulfato, verifica-se que a condição I foi a mais estável, porém as maiores eficiências de remoção estão na condição operacional II. Para o cádmio, verificou-se uma tendência semelhante à da eficiência de remoção da DQO, sendo que a condição I mais uma vez apresentou as maiores eficiências de remoção.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir que a tecnologia apresentada mostrou-se eficiente em realizar o que se propôs, isto é, remoção de matéria orgânica, redução do sulfato e remoção do cádmio. Na condição operacional I, em que não ocorreram grandes problemas operacionais, o sistema mostrou-se estável, e altas eficiências de remoção foram atingidas, em termos de DQO, sulfato e cádmio.

Apesar dos problemas operacionais enfrentados, principalmente nas condições operacionais II e III, o sistema mostrou-se capaz de se recuperar após cada queda na eficiência, tendo sido atingidas altas eficiências pouco tempo após a ocorrência de problemas.

Quanto à influência da relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ na eficiência do processo, não foi possível analisá-la conclusivamente, devido à influência dos problemas ocorridos sobre as eficiências do processo. Como pôde ser verificado, na condição com relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ foi mais alta (condição I, $DQO/[SO_4^{2-}] = 4$), as eficiências de remoção de cádmio atingiram os valores mais altos. Isso indica que para a aplicação da tecnologia proposta, seria possível trabalhar com relações $DQO/[SO_4^{2-}]$ bem acima do valor teórico estequiométrico de 0,67, e ainda assim obter altas eficiências de remoção de cádmio.

Quanto à influência do aumento da concentração de cádmio na eficiência do reator, é possível concluir que, na faixa de concentrações testadas, esta influência não foi significativa, sendo que a operação do reator não apresentou qualquer sintoma que indicasse a ocorrência de efeitos tóxicos pelo cádmio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. *Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature*. Separation and Purification Technology 21: 285 – 294, 2001.

AL-ENEZI, G., HAMODA, M.F., FAWZI, N. *Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludge*. J. Environ. Sci. Heal. A 39, 455 – 464, 2004.

ALVAREZ, M.T.; CRESPO, C.; MATTIASSON, B. *Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at Bench-Scale Using Biogenic Sulfide from the Utilization of Volatile Fatty Acids*. Chemosphere 66: 1677-1683, 2007.

APHA/AWWA/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington, DC, USA, 1998.

BOULARBAH, A., SCHWARTZ, C., BITTON, G., ABOUDRAR, W., OUHAMMOU, A., MOREL, J.L. *Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants*. Chemosphere 63, 811 – 817, 2006.

BUFFIÈRE, P.; STEYER, JP.; FONADE, C.; MOLLETA R. *Comprehensive modeling of methanogenic biofilms in fluidized systems: Mass transfer limitations and multisubstrate aspects*. Biotechnol Bioeng 48: 725 – 736, 1995.

CELIS-GARCÍA, L. B.; RAZO-FLORES, E.; MONROY, O. *Performance of a Down-Flow Fluidized-Bed Reactor Under Sulfate Reduction Conditions Using Volatile Fatty Acids as Electron Donors*. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 97, N°. 4: 771 – 779, 2007.

DAVYDOVA, S. *Heavy metals as toxicants in big cities*. *Microchem. J.* 79, 133 – 136, 2005.

GUPTA, V. K., JAIN, C. K., ALI, I., SHARMA, M., SAINI, V. K. *Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash – A Sugar Industry Waste*. *Water Research*, 37: 4038 – 4044, 2003.

HAWARI, A.H.; MULLIGAN, C.N. *Biosorption of lead(II), cadmium(II), cooper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass*. *Bioresource Technology*, 97: 692-700, 2006.

HOA, T.T.H.; LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A.P. *Lead Removal Through Biological Sulfate Reduction Process*. *Bioresource Technology* 98: 2538-2548, 2007.

JAKOBSEN, M. R., FRITT-RASMUSSEN, J., NIELSEN, S., OTTOSEN, L. M. *Electrodialytic Removal of Cadmium from Wastewater Sludge*. *Journal of Hazardous Materials* 106B: 127 – 132, 2004.

JONG, T.; PARRY, D.L. *Removal of Sulfate and Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria in Short-Term Bench Scale Upflow Anaerobic Packed bed Reactor Runs*. *Water Research* 37: 3379-3389, 2003.

KAEWSARN, P., YU, Q. *Cadmium (II) Removal from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine alga Padina sp.* *Environmental Pollution* 112: 209 – 213, 2001.

KAKSONEN, A.H.; PLUMB, J.J.; ROBERTSON, W.J.; RIEKKOLA-VANHANEN, M.; FRANZMANN, P.D.; PUHAKKA, J.A. *The Performance, Kinetics and Microbiology of Sulfidogenic Fluidized-Bed Treatment of Acidic Metal- and Sulfate-Containing Wastewater*. Hydrometallurgy 83: 204-213, 2006.

KAKSONEN, A.H.; PUHAKKA, J.A. *Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals*. Eng. Life Sci. 6,: 541-564, 2007.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 3 ed, 2000.

LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. *Bioremediation of Acid Mine Drainage Contaminated by BRS*. Hydrometallurgy 77: 97-102, 2005.

MIN, X.; CHAI, L.; ZHANG, C.; TAKASAKI, Y.; OKURA, T. *Control of Metal Toxicity, Effluent COD and Regeneration of Gel Beads by Immobilized Sulfate-Reducing Bacteria*. Chemosphere 72: 1086 – 1091, 2008.

MOHAN, D., SINGH, K. P. *Single- and Multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse, an agricultural waste*. Water Research 36: 2304 – 2318, 2002.

MUYZER, G., STAMS, A. J. M. *The Ecology and Biotechnology of Sulphate-Reducing Bacteria*. Nature Reviews – Microbiology. Volume 6: 441 – 454, 2008.

NAGPAL S, CHUICHULCHERM S, PEEVA L, LIVINGSTON A. *Microbial sulfatereduction in a liquid-solid fluidized bed reactor*. Biotechnol Bioeng 70: 370 – 380, 2000.

- NARDI, I. R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. *Influence of the Tracer Characteristics on Hydrodynamic Models of Packed-Bed Bioreactors*. Bioprocess Engineering, 21: 469 – 476, 1999.
- NECULITA, C.M.; ZAGURY, G.J.; BUSSIÈRE, B. *Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors Using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs*. Journal of Environmental Quality 36: 1-16, 2007.
- NEJMEDDINE, A.; FARS, S.; ECHAB, A. *Removal of Dissolved and Particulate Form of Metals (Cu, Zn, Pb, Cd) By an Anaerobic Pound System in Marrakesh (Morocco)*. Environmental Technology 21: 225-230, 2000.
- OMAECHEVARRÍA, J. R.; GUTIERREZ, J. L. R.; POSADAS, H. G.; FERRERAS, J. F. *First Essays for Cadmium Removal by Sulphate-Reducing Bacteria*. International Journal of Chemical Reactor Engineering. Volume 5, 2007.
- PERIASAMY, K.; NAMASIVAYAM, C. *Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low-Cost Adsorbent: Adsorption Rates and Equilibrium Studies*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, nº. 2: 317 – 320, 1994.
- SANI, R.K.; GEESEY, G.; PEYTON, B.M. *Assessment of Lead Toxicity to Desulfovibrio desulfuricans G20: Influence of Components of Lactate C Medium*. Advances in Environmental Research 5: 269-267, 2001.
- SILVA, A. J. *Biodessulfatação com Posterior Oxidação Parcial do Sulfeto em Reatores Operados em Bateladas Sequenciais*. Dissertação de Doutorado – SHS-EESC-USP, São Carlos, SP, 2005.

TABAK, H.H.; SCHARP, R.; BURCKLE, J.; KAWAHARA, F.K.; GOVIND, R. *Advances in Biotreatment of Acid Mine Drainage and Biorecovery of Metals: 1. Metal precipitation for Recovery and Recycle*. Biodegradation 14: 423-436, 2003.

TORRES, P. *Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário sob Diferentes Condições de Operação*. Dissertação de Mestrado – SHS-EESC-USP, São Carlos, SP, 1992.

TSUKAMOTO, T.K.; KILLION, H.A.; MILLER, G.C. *Column Experiments for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage: Low-Temperature, Low-pH and Matrix Investigations*. Water Research 38: 1405-1418, 2004.

WILDE, E.W., BENEMANN, J.R. *Bioremoval of heavy metals by the use of micro-algae*. Biotech. Adv. 11, 781 – 812, 1993.