

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Métodos para Tratamento Biológico de Drenagem  
Ácida de Mina - DAM**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Dilma Vana Rousseff**

Presidente

**Michel Miguel Elias Temer Lulia**

Vice-Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

**Marco Antonio Raupp**

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

**Luiz Antônio Rodrigues Elias**

Secretário-Executivo

**Arquimedes Diógenes Ciloni**

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**Carlos César Peiter**

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

**Claudio Luiz Schneider**

Coordenador de Processos Minerais

**Cosme Antônio de Moraes Regly**

Coordenador de Administração

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-61121-98-3

STA - 65

## **Métodos para Tratamento Biológico de Drenagem Ácida de Mina - DAM**

**Cláudia Afonso Barros**

Química, M.Sc., Bolsista PCI - CETEM/MCTI

**Julia Carestiato Rodrigues**

Graduanda em Engenharia de Bioprocessos/UFRJ, Bolsista de Iniciação Científica - CETEM/MCTI

**Grace Maria de Britto**

Tecnóloga em Meio Ambiente – CETEM/MCTI

**Cláudia Duarte da Cunha**

Eng. Química, D.Sc., CETEM/MCTI

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Eng. Química, D.Sc., CETEM/MCTI

**Paulo Sérgio Moreira Soares**

Eng. Metalúrgico, D.Sc., CETEM/MCTI

**CETEM/MCTI**

2012

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luiz Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luiz Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

**Vera Lúcia Espírito Santo Souza**

Programação Visual

**Andrezza Milheiro**

Revisão

---

Métodos para tratamento biológico de drenagem ácida de mina - DAM /

Cláudia Affonso Barros [*et al.*]. \_\_Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012.

39p. (Série Tecnologia Ambiental, 65)

1. Carvão. 2. DAM. 3. Processo anaeróbio. 4. Bioissorç I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Barros, Cláudia Affonso. III. Carestiato, Julia. IV. Britto, Grace M. V. Cunha, Cláudia Duarte. VI. Rizzo, Andrea C. L.. VII. Soares, P. S. M. VIII. Série.

## **SUMÁRIO**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMO</b>  | <b>7</b>  |
| <b>ABSTRACT</b>  | <b>8</b>  |
| <b>1   A EXPLORAÇÃO DO CARVÃO MINERAL BRASILEIRO</b>                       | <b>9</b>  |
| <b>2   TIPO E CARACTERÍSTICA DOS RESÍDUOS</b>                              | <b>11</b> |
| <b>3   DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)</b>                                    | <b>12</b> |
| <b>3.1   Conceitos e Problemas</b>   | <b>12</b> |
| <b>3.2   Alternativas Tecnológicas para o Controle e Tratamento da DAM</b> | <b>16</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>  | <b>36</b> |



## RESUMO

O processo de beneficiamento do carvão no Brasil, cujas reservas se concentram, em sua maioria, na região sul do país, produz rejeitos piríticos correspondentes a cerca de 70% da massa do material lavrado. A disposição desses rejeitos faz parte do processo industrial de beneficiamento mineral e estes são responsáveis pela geração da drenagem ácida de mina (DAM).

Os processos biológicos vêm ganhando importância como alternativa para o tratamento da DAM em função de seu bom desempenho e dos baixos custos operacionais envolvidos.

Dentre estes processos destaca-se a biossorção, na qual ocorre a ligação passiva de espécies iônicas dos metais dissolvidos a uma biomassa morta, com a retenção dessas espécies no material biossorvente. Várias biomassas residuais que apresentam elevada especificidade na remoção dos metais de interesse de efluentes industriais vêm sendo testadas com o objetivo de reduzir o custo operacional; no entanto, as características físico-químicas da solução do metal a ser removido desempenham papel importante na forma de captação desses metais.

O resultado da ligação dos metais com a biomassa é a redução de sua concentração na solução, a qual permite que o efluente possa ser descartado no corpo hídrico receptor dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

A utilização de micro-organismos anaeróbios (como as BRS – bactérias redutoras de sulfato) no tratamento da DAM é uma alternativa tecnológica interessante, uma vez que apresenta benefícios ambientais e econômicos para a remoção de sulfato, alcalinização de efluentes industriais e precipitação de metais.

### **Palavras-chave**

Drenagem ácida de mina, tratamento anaeróbio, biossorção, metais pesados

## **ABSTRACT**

Coal exploitation in Brazil, whose reserves are concentrated mostly in the southpart of the country, generates more than 70% of pyrite tailings. The appropriated disposal of these residues is also part of the industrial process, since they constitute the main source of acidic metal- and sulphate-bearing wastewaters, often called acid mine drainage (AMD).

As the treatment of these kinds of effluent using conventional technologies is usually inefficient or too expensive, new technologies are being developed, such as the use of biological processes. The biological alternatives has been growing and gaining importance due to the good performance and low operating costs associated.

Among the biological processes that are being studied for AMD treatment, biosorption could be highlighted. It refers to a specific type of sorption based on the use of biomaterials. This process is based on passive binding of metal ions by biomass raw materials or wastes from industrial operations. Various metal- binding mechanisms are already well known; however, due to the broad-range biosorbent currently available, other mechanisms are still undefined. The physico-chemical properties of the metal solution to be treated play an important role in the way of uptaking the metals.

The result of metals uptake by the biomass is the low concentration of specific metal in the effluent discharged to a water body within the limits established by current legislation.

The use of anaerobic microorganisms (as the SRB – sulphate reducing bacteria) for the treatment of AMD presents itself as an interesting technological alternative for its strong environmental and economic advantages for removing sulfate, metals by precipitation, and alkali treatment of wastewater.

### **Keywords**

Acid mine drainage, biosorption, anaerobic treatment, heavy metal.

## 1 | A EXPLOTAÇÃO DO CARVÃO MINERAL BRASILEIRO

No Brasil, as reservas de carvão mineral totalizam aproximadamente  $2,482 \times 10^6$  toneladas (DNPM, 2011), respondendo por apenas 0,1% das reservas mundiais e 0,1% da produção total global (LOPES, SANTO e GALATTO, 2009). As maiores reservas de carvão brasileiras estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Paraná (PR), correspondendo a aproximadamente 54%, 43% e 1,5%, respectivamente, das reservas nacionais (DNPM, 2011).

Nas minas de Santa Catarina, apenas 27% da massa do minério extraído (ROM) é carvão energético e outros produtos. A maior parte (73%) é rejeito piritoso separado ao longo do processo de beneficiamento que é feito visando ao aproveitamento econômico do carvão mineral (LOPES, SANTO e GALATTO, 2009).

O carvão mineral no estado de Santa Catarina começou a ser lavrado no final do século XIX, inicialmente sem qualquer planejamento, sendo garimpado em minas de encosta e às margens dos cursos de água, sua escavação era feita manualmente. Com o avanço das galerias, o carvão se tornava difícil de ser removido e a boca da mina era, então, abandonada. Ao longo do tempo, muitas bocas de minas inativas foram surgindo nas encostas próximas a antigas vilas, que hoje se tornaram grandes cidades (AMARAL, KREBS e PAZZETO, 2009).

A lavra do carvão teve como consequência ambiental negativa a grande quantidade de resíduos sólidos ricos em sulfeto, gerados a partir das operações de extração e processamento mineral. Esses resíduos foram, muitas vezes, depositados de

forma inadequada, causando um impacto ambiental significativo na biota local. No caso de Santa Catarina, o principal problema é a contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, uma vez que as minas foram abertas perto de cursos d'água. Estima-se que dois terços desses cursos estejam contaminados pela atividade mineradora (GALATTO *et al.*, 2007). Em contato com o oxigênio, água e micro-organismos locais, os resíduos minerais ricos em sulfetos geram uma solução aquosa ácida denominada drenagem ácida de mina (DAM). Além de ser extremamente ácida e conter grande quantidade de sulfato, a DAM é enriquecida em ferro, alumínio e metais pesados, como chumbo, manganês e cádmio, podendo conter também radionuclídeos como o tório e o urânio (RUBIO e SILVA, 2009).

## 2 | TIPO E CARACTERÍSTICA DOS RESÍDUOS

Nas operações de lavra e processamento mineral são produzidos resíduos sólidos que podem ser classificados em estéreis e rejeitos (BORMA e SOARES, 2002).

Pode-se definir como estéreis materiais de cobertura, camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse extraídos fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras, e muitas vezes dispostos em pilhas sem estruturas de contenção. As pilhas desse resíduo, em geral, possuem granulometria bastante variada e, na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade, o que facilita a penetração de oxigênio e águas pluviais em seu interior (BORMA e SOARES, 2002).

Os resíduos sólidos, resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa, são definidos como rejeito, apresentando distribuição granulométrica pouco dispersa e usualmente mais fina que os estéreis. Esses resíduos são frequentemente depositados em áreas confinadas (barragens ou bacias) dotadas de estruturas de contenção ou em pilhas (BORMA e SOARES, 2002).

A identificação do potencial de geração de ácido (DAM) e a caracterização física, química e mineralógica de resíduos de mineração são indispensáveis para gestão dos impactos ambientais.(BORMA e SOARES, 2002).

No Brasil, em geral, não são realizados ensaios de caracterização dos resíduos com o fim específico de determinar o potencial de geração de drenagens. Os ensaios de previsão da ocorrência da DAM são realizados por algumas empresas de mineração que adotam medidas preventivas como parte de sua estratégia de gestão ambiental. (BORMA e SOARES, 2002).

### 3 | DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

#### 3.1 | Conceitos e Problemas

Um dos possíveis principais impactos da atividade mineradora é a poluição hídrica causada pela drenagem ácida de minas (DAM), que é uma solução aquosa ácida gerada quando sulfetos minerais, presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril), são oxidados em presença de água, em um processo catalisado por micro-organismos. Há a formação de sulfatos, resultando na elevação da acidez (valores de pH extremamente baixos), mantendo elevadas as concentrações de metais dissolvidos (TRINDADE e SOARES, 2004; RUBIO e TESSELE, 2002).

O setor minero e metalúrgico, em seus diversos processos de produção, gera resíduos líquidos contendo metais, sólidos em suspensão e, ocasionalmente, elevada acidez.

A DAM é proveniente de transformações ocorridas nos resíduos sólidos da mineração contendo sulfetos minerais. Dessa forma, o sulfeto, basicamente a pirita além de outros, são oxidados em um processo catalisado por bactérias e arqueas, formando sulfatos e resultando em baixos valores de pH e elevadas concentrações de metais dissolvidos (RUBIO e TESSELE, 2002).

A pirita, ao entrar em contato com a água e o oxigênio, através de reações de oxidação e hidrólise, produz sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e íons de hidrogênio livre ( $\text{H}^+$ ), acidificando ainda mais o meio (GAIKWAD e GUPTA, 2008). O valor baixo de pH e a alta concentração de metais podem ter efeitos tóxicos nos

ecossistemas aquáticos, como mortalidade, disfunções nas taxas de reprodução e no crescimento e deformidades e lesões (SILVAS, 2010).

Sendo catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5, a oxidação dos sulfetos e consequente acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos é inicialmente uma reação de cinética lenta e não é a única condição necessária à formação de drenagem ácida. (BORMA e SOARES, 2002).

Para a formação da DAM há a necessidade de se satisfazer as seguintes condições: a quantidade de sulfetos deve ser superior a dos álcalis presentes no meio; a granulometria do substrato deve ser tal que seja capaz de permitir a infiltração de água e oxigênio; e o resíduo deve estar em ambiente úmido ou exposto à água, sendo esta capaz de percolá-lo, transportando a drenagem ácida ao meio ambiente (SILVAS, 2010 *apud* BORMA e SOARES, 2002)

A minimização da geração de DAM pode ser alcançada evitando-se o contato dos resíduos com a água em condições oxidantes (SOARES, YOKOYAM e FREIRE, 2005). A matéria orgânica que pode vir a estar presente nos estéreis e rejeitos de mineração também apresenta potencial para retardar a DAM, pois pode competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, retirando-o do meio e produzindo gás carbônico (CO<sub>2</sub>) através da sua oxidação. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM (BORMA e SOARES, 2002).

As reações envolvidas na formação da DAM se dão por processos químicos e biológicos, originados a partir da exposição de sulfetos minerais presentes em rochas à ação combinada de água e oxigênio atmosférico.

A principal espécie bacteriana envolvida diretamente na solubilização de sulfetos minerais é a espécie oxidante do enxofre e suas formas reduzidas (sulfetos minerais, por exemplo) *Acidithiobacillus ferroxidans*, apesar do envolvimento de outras espécies (GARCIA JR e BEVILAQUA, 2008).

Alguns autores apontam que na região sul do Brasil ocorre dois tipos de DAM. A primeira denominam DAM fresca, gerada principalmente em zonas de fluxo corrente de água, onde o material piritoso ( $\text{FeS}_2$ ) e a água entram em contato por um período de tempo curto. A segunda denominam DAM carregada, e é característica de regiões ativas de mineração (bacias de rejeitos e lagoas de contenção) nas quais a DAM mantém um longo contato com o rejeito (passivo ambiental ácido) (RUBIO e SILVA, 2009).

Nestas regiões, em maior ou menor grau, a população vive adjacente às áreas de mineração e faz uso dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos para a agricultura e pecuária (SOARES *et al.*, 2005).

Tendo em vista os problemas apresentados, a DAM deve receber um tratamento para então ser lançada nos corpos hídricos, como na região carbonífera de Santa Catarina, já que o uso da água dos rios para a irrigação de lavouras de arroz é prática comum nessa região e há a recarga artificial dos aquíferos freáticos com esse efluente contaminado (AMARAL, KREBS e PAZZETO, 2009).

As deliberações normativas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), juntamente com as resoluções instituídas pelos conselhos estaduais, determinam e regem os limites de emissão em efluentes nos corpos hídricos.

A resolução CONAMA nº 430/11 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes no âmbito nacional. O ajuste necessário das características de efluentes ácidos aos padrões determinados por essa resolução relaciona-se principalmente aos parâmetros pH e íons de metais dissolvidos (principalmente Mn e Fe) (RUBIO e SILVA, 2009).

### 3.1.1 | O Manganês

O manganês é um metal de transição com aspecto cinza brilhante, que possui alto grau de dureza e característica refratária, apesar de ser bem frágil. É encontrado naturalmente em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos. Combinado com outros elementos é constituinte de alguns minerais como a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), psilomelana ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), manganita ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), braunita ( $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ), rodonita ( $\text{MnSiO}_3$ ), e rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ). O manganês em excesso pode ser tóxico, sendo considerado um metal pesado. Seu excesso no organismo está diretamente relacionado com doenças degenerativas pois afeta o sistema nervoso central. Outros problemas como fraqueza e dores musculares podem ser causados pelo excesso de manganês, além de afetar também o sistema respiratório (DAS, *et al.*, 2011; ROLLIN, 2011).

Uma das principais características do manganês está no fato de ser facilmente oxidado, sendo 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ e 7+ seus estados de oxidação mais comuns. Em soluções aquosas, seu

estado de oxidação mais estável é o 2+, apresentando elevada solubilidade em uma ampla faixa de pH, estando presente nas águas ácidas das drenagens de mina e também em soluções com pH em torno de 10,0. O manganês contido na DAM na forma de  $Mn^{2+}$  é um problema grave sendo encontrado em concentrações que variam de 5 a 50mg/L. O limite máximo aceitável para o lançamento de efluentes contaminados com manganês em cursos d'água estabelecido pela Legislação Brasileira é de 1mg/L (MPSC, 2009; CONAMA, 2011).

### **3.2 | Alternativas Tecnológicas para o Controle e Tratamento da DAM**

A drenagem ácida de mina (DAM) pode ser controlada por métodos de prevenção, contenção e remediação, sendo estes últimos realizados por tratamentos passivos e ativos (RUBIO e SILVA, 2009).

Existem vários tratamentos que visam a minimizar os impactos ambientais causados pela DAM, porém deve-se, preferencialmente, combater a sua formação, evitando o contato entre a água, o oxigênio e os sulfetos. Esses processos de limitação do contato são denominados de coberturas úmidas e coberturas secas.

A cobertura úmida se caracteriza pela inundação controlada de áreas de disposição de resíduos ou do aumento do nível de água dentro delas. Isso faz com que o acesso de oxigênio no sistema seja bloqueado, uma vez que seu coeficiente de difusão na água é cerca de quatro ordens de grandeza menor do que seu coeficiente no ar. Com o bloqueio do oxigênio, os

sulfetos não são oxidados, não ocorrendo então, a formação da drenagem ácida de mina (SENES,1994, *apud* SOARES, SANTOS e POSSA, 2008).

A cobertura seca é utilizada quando a cobertura úmida não pode ser empregada devido a aspectos climáticos, topográficos, hidrológicos, ambientais ou econômicos que impedem a inundação da área de disposição dos resíduos. A cobertura seca é constituída, geralmente, de camadas de solos com propriedades diferentes, que podem conter também materiais alternativos, como geossintéticos ou outros tipos de resíduos, desde que esses possuam as propriedades necessárias para isolar o resíduo do contato com o meio ambiente. De acordo com BORMA e SOARES (2002), a cobertura seca se constitui numa barreira, impedindo a formação da drenagem ácida.

Evitar a formação da drenagem ácida de mina é o primeiro passo para a solução do problema. Porém, muitas vezes isso não é feito, existindo a necessidade de estudos para encontrar o tratamento mais adequado que vise a minimizar os efeitos tóxicos da DAM.

Muitos estudos foram e estão sendo feitos para retirar os metais pesados e os sulfatos da DAM. LAVARDA (2010) exemplificou os métodos físico-químicos para a remoção dos metais e sulfatos em efluentes industriais, como: precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, coagulação, tratamento eletroquímico, processo de separação com membranas, adsorção física e adsorção química. Muitas vezes essas tecnologias tradicionais para a remoção de metais pesados são ineficientes e/ou muito caras (CAYLLAHUA e TOREM, 2008 *apud* SILVAS, 2010).

O tratamento típico é a neutralização da DAM com cal ou agentes similares. Em alternativa ou complemento a este, são empregados os denominados sistemas *passivos* de tratamento de efluentes (TRINDADE e SOARES, 2004; SILVAS, 2010) que se caracterizam por meio da passagem dos efluentes líquidos através de dispositivos estacionários (áreas inundadas, poços, canais, drenos) nos quais são colocados os agentes neutralizantes (sistemas passivos abióticos) ou onde é realizado o tratamento bioquímico (sistemas passivos bióticos) (TRINDADE e SOARES, 2004).

Neste sistema de neutralização são comumente utilizados a cal virgem ( $\text{CaO}$ ) ou a hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Como desvantagem, este método permite a geração de uma lama, resultante da precipitação de metais, que podem ser solubilizados novamente, e lançados ao meio ambiente, contaminando-o. (BORMA e SOARES, 2002).

Já os sistemas *ativos* de tratamento de efluentes se caracterizam por utilizar energia mecânica para fazer a mistura dos agentes neutralizantes com os efluentes da DAM, como por exemplo, o uso de tanques agitados (BORMA e SOARES, 2002).

Na região sul do Brasil existem unidades industriais de tratamento ativo de DAM do carvão e a tendência é o aumento do número dessas instalações. Três principais tipos de processos de tratamento já estão em operação: neutralização, floculação e sedimentação em bacias; flotação com ar dissolvido (FAD); neutralização, floculação e sedimentação lamelar (NFSL) (RUBIO e SILVA, 2009). A aplicação da sedimentação lamelar foi estudada em escala piloto para dois

efluentes da região Carbonífera Catarinense. Um dos rejeitos possuía baixas concentrações de metais pesados (Fe, Al, Mn) e sulfatos, enquanto o outro possuía altas concentrações. Uma correção de pH foi realizada previamente pela adição de uma suspensão de cal comercial, visando à precipitação dos íons na forma de hidróxido. Os resultados da remoção dos íons de ferro e alumínio foram satisfatórios, em relação aos valores determinados de emissão de efluentes pela resolução CONAMA nº 430/11, em pH 7,0 para as duas DAM estudadas. No pH neutro, o resultado da remoção do íon de manganês não se enquadrou no limite estabelecido na resolução, estando o valor obtido muito acima do permitido para o descarte do efluente. Essa deficiente remoção do manganês ocorreu devido ao fato da precipitação desse metal ocorrer apenas em pH próximo a 9,0. Posteriormente, os estudos foram desenvolvidos em pH 9,0 e os valores de remoção para os três íons se enquadraram nos limites de emissão de efluentes, mas com pH elevado, o mesmo não pode ser descartado sem antes sofrer algum pré-tratamento para correção desse pH. Em relação aos sulfatos, os resultados não foram satisfatórios. No entanto, a sedimentação lamelar pode ser uma alternativa para o tratamento da DAM, e o estudo para o aperfeiçoamento dessa técnica é um desafio nesta área.

Um tratamento da DAM em conjunto com esgoto doméstico por coagulação foi proposto por Nunes e colaboradores (2009). O processo é baseado no fato de que a alcalinidade do esgoto pode neutralizar a acidez da DAM, ao passo que o ferro e o alumínio presentes nesta DAM podem servir como coagulantes para a remoção dos sólidos suspensos no esgoto. Misturas de diferentes proporções e em valores de pH diversos foram estudados. O tratamento exclusivo da DAM (sem esgoto) foi

bem sucedido para todos os parâmetros (metais, sulfatos e acidez), menos para o manganês. A mistura de 1:2 (DAM: esgoto) em pH 7,2 obteve os melhores resultados, excluindo-se, novamente, o manganês, cuja concentração após o tratamento era duas vezes maior do que o limite de emissão. Concluiu-se, então, que esse tratamento em conjunto pode ser uma boa alternativa para a minimização dos efeitos negativos da DAM, em locais onde exista, também, tratamento de esgoto doméstico.

A remoção do manganês de efluentes líquidos por precipitação possui vários obstáculos, e ela foi estudada por AGUIAR e colaboradores em 2009. Soluções sintéticas de manganês com concentração próxima a 150mg/L e uma amostra de DAM foram utilizadas para avaliar o poder de remoção desse íon pelos agentes precipitantes, calcário calcítico e cal comercial, em diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que na faixa de pH entre 4,0 e 8,0, a taxa de remoção do metal foi muito baixa. Somente para valores de pH acima de 8,5 a remoção se apresentou considerável. Acima de 9,1 para o calcário, e 10,0 para a cal, a concentração final de manganês estava com valores aceitáveis para o descarte. Foi utilizado também um catalisador sólido ( $MnO_2$ ), que tornou mais efetiva a taxa de remoção do metal, possibilitando a precipitação do manganês em pH próximo à neutralidade. Portanto, utilizando o catalisador sólido foi possível chegar aos níveis de descarte exigidos por lei ( $Mn < 1mg/L$ ) em valores de pH próximo de 7,0, mostrando que a precipitação pode ser uma técnica eficiente na remoção de manganês presente em DAM. O único problema está no fato de que a quantidade utilizada de cal e calcário é muito grande e esses reagentes possuem um alto custo agregado.

### 3.2.1 | Tratamento Biológicos da DAM

Novas tecnologias que reduzam as concentrações de metais do ambiente a níveis aceitáveis, com baixo custo, estão sendo desenvolvidas.

Tratamentos biológicos são alternativas interessantes frente às limitações apresentadas pelos métodos físico-químicos de remoção de metais, como por exemplo, o manganês. Biolixiviação, bioissorção e acumulação intracelular, precipitação metálica por bactérias redutoras de sulfato (BRS), uso de peptídeos ligantes de metais, proteínas, polissacarídeos e outras moléculas, aplicação de carbonatos e oxalatos são exemplos de tratamentos biológicos estudados (LEMOS *et al.*, 2008).

#### 3.2.1.1 | Bioissorção

Dentre as técnicas de tratamento biológico, a bioissorção é uma das mais estudadas. De acordo com NAJA e colaboradores (2010), a bioissorção é um processo no qual existe a ligação passiva de íons de metal ou elementos radioativos por uma biomassa morta, ou seja, ocorre uma retenção desses metais ou elementos na biomassa. Não deve ser confundida com a bioacumulação, uma vez que nesta, o processo de acumulação dos metais é mediada metabolicamente por organismos vivos (biomassa ativa). Mecanismos básicos de ligação química, como a complexação, a coordenação e a quelatação, ou troca iônica, adsorção, microprecipitação ou outros mecanismos ainda indefinidos podem estar atuando em vários graus na imobilização de uma ou mais espécies metálicas. As características físico-químicas da solução do metal em

questão desempenham papel importante nesta forma de captação de metais (NAJA *et al.*, 2010; PRADO-ACOSTA *et al.*, 2005; RIZZO e LEITE, 2004).

Materiais biossorventes podem ser derivados de micro-organismos mortos, algas marinhas, cascas de frutas ou resíduos. Esses materiais, para serem aplicados como biomassa, devem ser resistentes à pressão, possuir permeabilidade à água e uma rigidez considerável. Os biossorventes podem ser quimicamente tratados antes do processo de biossorção para que se obtenha uma melhor performance dos mesmos. São capazes de sorver diretamente íons metálicos de soluções aquosas. Essa habilidade da sorção direta é importante, pois elimina a necessidade de um pré-tratamento químico, geralmente de custo elevado, dos efluentes que contêm esses metais. (VOLESKY, 2003).

Materiais biossorventes possuem sítios de ligação a metais na superfície e também através de todo o material (poros, fibras etc.). Vários grupamentos químicos foram propostos para contribuir com a ligação dos metais no processo de biossorção, tais como: hidroxila, carbonila, carboxila, sulfidril, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato e fosfodiéster. A importância de qualquer grupamento para a biossorção de um determinado metal por uma biomassa depende de fatores como:

- quantidade de sítios de ligação no material biossorvente;
- acessibilidade a esses sítios;
- estado químico do sítio, isto é, sua disponibilidade;
- afinidade entre o sítio e o metal, isto é, a força de ligação entre os dois.

Para uma ligação metálica covalente, mesmo um sítio já estando ocupado, ele está teoricamente disponível. A competição entre qual metal irá se ligar no sítio, se define pela força de ligação do metal com o sítio e a sua concentração. A maioria dos sítios de ligação em biossorção são ácidos. Vários grupos (hidroxila, carboxila, sulfidril, sulfonato, fosfonato) são neutros quando protonados e carregados negativamente quando desprotonados. Quando o pH da solução excede seus  $pK_a$ , esses grupos se tornam disponíveis principalmente para a atração de cátions. Grupos amina, imina, amida e imidazol, por outro lado, são neutros quando desprotonados e carregados positivamente quando protonados. Assim, eles atraem ânions se o pH da solução é reduzido de tal modo que os grupos estejam protonados (VOLESKY, 2003).

O resultado da ligação dos metais com a biomassa é a baixa concentração desses metais na solução depois de realizado o processo de biossorção, e isso faz com que o efluente possa ser recuperado e reciclado para um possível reuso (VOLESKY, 2003).

Com isso, a biossorção para a remoção de metais pesados tóxicos é muito adequada como um tratamento de “polimento” de águas residuais, pois pode produzir uma água com qualidade próxima a da água potável, desde que a concentração inicial do metal seja de 1 a 100mg/L. Uma das principais vantagens da biossorção é o fato de que os biossorbentes podem ser regenerados após o processo de desorção, que pode ser realizado simplesmente por uma lavagem da biomassa com ácido, tornando-a reutilizável. Além disso, a biossorção é mais vantajosa do que outras técnicas por ser economicamente atraente, já que as biomassas podem

ser obtidas de resíduos industriais ou de produtos naturais abundantes e por serem utilizadas em amplas condições de operação (temperatura e pH). (NAJA, MURPHY e VOLESKY, 2010).

Materiais biossorventes conseguem funcionar normalmente em uma larga faixa de pH (3 a 8) e temperatura (10 a 80°C). Para uma melhor atuação dos materiais, testes preliminares dessas condições devem ser feitos antes do processo de biossorção propriamente dito. A performance dos biossorventes também não é geralmente afetada por baixos níveis de contaminação orgânica (<5000 mg/L). Depois de utilizados diversas vezes nos processos de biossorção/dessorção, esses materiais podem ser eliminados por incineração, processo o qual deixa os metais concentrados nas cinzas. Essas cinzas podem ser depositadas em locais seguros ou até passar por um tratamento para a recuperação dos metais (VOLESKY, 2003).

A biossorção envolve a fase sólida (sorvente) e a fase líquida que contém dissolvidas as espécies a serem sorvidas (solvato). Devido à grande afinidade entre o sorvente e o solvato, essas espécies são atraídas e ligadas por diferentes mecanismos. Esse processo ocorre até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade de espécies do solvato ligadas ao sólido e a sua porção que fica em solução (uma concentração residual, final ou de equilíbrio  $C_f$ ). O grau da afinidade do sorvente pelo solvato determina as distribuições das espécies entre a fase líquida e a fase sólida. A qualidade do material sorvente é julgada de acordo com a quantidade de solvato que ela pode atrair e reter numa forma imobilizada. Para mensurar essa qualidade, a capacidade de retenção do metal pelo biossorvente ( $q$ ) é determinada a partir da quantidade de solvato ligado pela unidade da fase sólida (por peso, volume

etc.). O cálculo da capacidade de retenção do metal (mg de metal/g de biomassa seca) é baseado no balanço material do sistema de sorção, isto é, no sorvato que foi transferido da solução para a fase sólida. Assim, a capacidade de retenção (q) pode ser escrita como:  $q = V(C_i - C_f)/M$  [mg/g], onde V é o volume da solução [L],  $C_i$  é a concentração inicial do metal em solução [mg/L],  $C_f$  a concentração final ou de equilíbrio do metal [mg/L] em solução, e M a quantidade de biomassa seca [g]. Com essa metodologia é possível, então, comparar os diversos materiais biossorventes e definir quais são os melhores para a biossorção de um determinado metal. (VOLESKY, 2003).

LAVARDA (2010), em seu estudo, relatou que para a implementação de uma nova tecnologia de acumulação de metais pesados (biossorção), uma série de requisitos deve ser estabelecida para a competitividade técnica e econômica do processo:

- a biomassa deve ter uma capacidade de acumulação elevada, da ordem de 70 a 100mg metal/g biomassa seca;
- a biossorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes;
- o material biológico deve apresentar baixo custo;
- o material biológico deve ser reutilizável;
- o material biológico deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores;
- a separação do metal retido deve ser fácil e de baixo custo.

Como os requisitos não são difíceis de serem atendidos, vários estudos sobre biossorção foram e estão sendo feitos para

testar a capacidade de diversas biomassas para remover os metais pesados de águas contaminadas.

Algas marinhas (macro e microalgas) são umas das principais biomassas estudadas, por serem facilmente obtidas, e por já terem um histórico de acumulação de metais. Além de serem muito disponíveis, existem três outras vantagens principais das algas marinhas bioSORVENTES. Em primeiro lugar, algas marinhas possuem uma larga quantidade de biopolímeros que podem promover ligação com metais pesados. Suas capacidades de retenção de metal ( $q$ ) são, portanto, altas. A segunda vantagem é que a biomassa proveniente de algas é bem mais homogênea do que bioSORVENTES microbianos industriais, pois as condições na água do mar são menos variáveis do que as condições na fermentação. A composição bioquímica dos micro-organismos de uma fermentação pode variar consideravelmente, e as impurezas residuais provenientes do caldo fermentado podem afetar a ligação com os metais. A terceira e mais importante vantagem é que algas marinhas apresentam estrutura resistente o bastante para não precisarem de pré-tratamentos complicados de imobilização e trituração. Elas já foram aplicadas com sucesso na bioSORÇÃO em colunas de leito fixo sem nenhum pré-tratamento. Biomassas microbianas, ao contrário, possuem um tamanho de partícula muito pequeno para a aplicação direta em colunas, e precisam ser imobilizadas, gerando aumento no custo do processo. (VOLESKY, 2003).

CHERNIKOVA e colaboradores (2006) realizaram um estudo no qual verificou-se a capacidade da microalga *Spirulina platensis* de acumular manganês. A microalga foi cultivada em diferentes meios, com diferentes concentrações de manganês. Após 6 dias foi analisada a quantidade de manganês presente

na alga. Os resultados mostraram que a *Spirulina* apresenta uma alta capacidade de acumular manganês nas suas células, viáveis ou não, e pode, portanto, servir como um bom bioissorvente para o processo de bioissorção.

A aplicação de macroalgas do gênero *Sargassum* como biomassa para remover metais pesados de águas contaminadas foi estudada por VIJAYARAGHAVAN e Colaboradores (2009). Uma solução sintética contendo os metais chumbo, cobre, zinco e manganês (todos com estado de oxidação 2+) e duas amostras de águas pluviais foram utilizadas como efluente (pH 6,0). Os resultados foram bem satisfatórios em relação à bioissorção do chumbo, cuja eficiência de remoção alcançou quase 100%. A bioissorção do cobre foi expressiva atingindo, também, uma eficiência de aproximadamente 80%. Porém os resultados para o zinco e manganês não foram animadores, pois somente cerca de 60% do zinco e 50% do manganês foram removidos.

No Brasil, a bioissorção de metais pesados pelas comunidades de algas em cursos d'água afetados pela drenagem ácida de mina na região de mineração de carvão de Santa Catarina foi estudada por FREITAS e colaboradores (2011). Um mapeamento da área contaminada pela DAM foi realizado para descobrir quais gêneros de algas estavam ali presentes naturalmente, e se estas tinham algum poder de bioissorção para metais pesados. Cinco gêneros de algas foram encontrados: *Microspora*, *Eunotia*, *Euglena*, *Mougeotia* e *Frustulia*. Os resultados mostraram que essas algas acumulam metais em sua biomassa. A concentração de ferro é especialmente significativa, atingindo valores que podem chegar a até 6,3% da biomassa. Entre os outros elementos estudados, o alumínio, o cálcio e o magnésio possuem

razoáveis níveis de acumulação, enquanto os níveis de acumulação do zinco, do manganês e do cobre são baixos.

Além das algas, resíduos atuam muito bem como bioSORVENTES, e são também estudados por pesquisadores em todas as partes do mundo, já que são de baixo custo.

Em 2008, GÜZEL e colaboradores estudaram a cinética de adsorção dos íons Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) de soluções aquosas por resíduos de “cenoura-preta” (*Daucus carota* L.). Os resíduos, ou seja, as cascas da cenoura, passaram por um pequeno tratamento prévio, somente para eliminar componentes solúveis que poderiam interferir nos resultados. Soluções aquosas de concentrações conhecidas de cada íon foram submetidas a testes de bioSORÇÃO em pH 5,25. Para todas as soluções, a remoção dos metais foi superior a 70%, tendo sido obtida com baixo tempo de contato (menos de 1 hora). Além disso, foi constatado que as cascas equivalem até 12% do peso original da cenoura, tornando-as um bioSORVENTE de baixíssimo custo e alto potencial de bioSORÇÃO.

Cascas de arroz também foram estudadas para a remoção de metais pesados. Na Índia, MOHAN e SREELAKSHMI (2008) avaliaram a capacidade desses resíduos de adsorver chumbo, cobre, zinco e manganês em colunas de leito fixo a partir de soluções aquosas sintéticas com 10mg/L de cada íon. Parte das cascas de arroz foi tratada com fosfatos, enquanto a outra parte se manteve natural. Os resíduos foram depositados na coluna e as soluções foram bombeadas para a coluna em fluxo constante. O estudo se fundamentou no tamanho da coluna para que, no final, as concentrações de metais de cada solução fossem as mesmas das de água potável (0,05mg/L para Pb(II), Cu(II), Zn(II) e 0,1mg/L para Mn(II)). Para a modelagem desse

processo, foi utilizada a abordagem de “profundidade do leito e tempo de serviço” (bed depth service time - BDST), baseada na equação de Bohart e Adams. O modelo de Bohart-Adams considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presentes na superfície do adsorvente. Ao final dos experimentos, chegou-se à conclusão de que a casca de arroz tratada com fosfatos tinha um poder de adsorção quase duas vezes maior do que a casca de arroz não tratada. Para a casca de arroz tratada, todas as soluções atingiram as concentrações desejadas, com colunas de alturas pequenas: 2,0 cm para o chumbo e o manganês, 2,2cm para o zinco e 5,6cm para o cobre. Portanto, a casca de arroz pode atuar como um ótimo biossorvente, também pelo fato de representar 20-25% do peso total do arroz.

O pesquisador mexicano GARCÍA-MENDIETA e colaboradores (2011) utilizaram a casca do tomate verde (*Physalis philadelphica* Lam) como biossorvente para a remoção dos metais ferro e manganês de soluções aquosas. Na pesquisa, foram utilizadas soluções sintéticas com diferentes concentrações dos metais (2,5-300 mg/L), em pH 6,0. A casca do tomate foi tratada com solução de formol a 0,2% para evitar a lixiviação orgânica. Os resultados mostraram que na solução simples de ferro, com concentração igual a 2.5 mg/L, esse metal foi totalmente removido. Com o aumento da concentração, a eficiência de remoção foi decrescendo, atingindo o valor de 47% na concentração máxima, de 300mg/L. Em relação às soluções de manganês, a eficiência de remoção atingiu o valor de 100% para várias concentrações: 2,5; 5,0; 7,5; 10; 20 e 30 mg/L. A partir desse valor, a eficiência de remoção foi diminuindo, atingindo a concentração de

300mg/L, à 54%. Assim, concluiu-se que a casca de tomate verde pode ser utilizada como um ótimo bioissorvente, tanto para remover ferro, quanto para manganês.

No Brasil, VAGHETTI e colaboradores (2009) descobriram que as cascas de noz-pecã (*Carya illinoensis*), uma noz americana cultivada no Rio Grande do Sul, podem atuar como um ótimo bioissorvente, pois possuem alto poder de bioissorção e equivalem a 49% do peso das nozes. Foram utilizadas para a pesquisa soluções sintéticas dos metais Cu(II), Mn(II) e Pb(II), com diferentes concentrações. Foi constatado que o pH para uma remoção eficiente dos metais deve estar na faixa de 5,0 a 6,0. Pelos resultados obtidos, foi possível determinar a capacidade de adsorção (q) dos metais pesados: 85.9, 98.0 e 195.9 mg/g para Cu(II), Mn(II) e Pb(II), respectivamente. Esses valores, quando comparados aos de outros estudos, são extremamente altos, comprovando que a casca de noz-pecã é um bom bioissorvente. Vale ressaltar que, com a dessorção, a biomassa regenerada pode ser reutilizada, possuindo ainda 75% de sua capacidade inicial de bioissorção.

VIJAYARAGHAVAN e colaboradores (2010) estudaram as características da bioissorção de partículas de casca de caranguejo para a remoção de manganês (II) e zinco (II) de soluções aquosas. A espécie de caranguejo utilizada na pesquisa foi a *Portunus sanguinolentus*. As cascas foram previamente lavadas com água deionizada e ácido clorídrico para remover impurezas que poderiam interferir no processo de adsorção. Com soluções de 500mg/L de cada metal, o pH ótimo para bioissorção encontrado foi 6,0. Nesse pH, a eficiência de remoção do zinco chegou a aproximadamente 50%, enquanto a do manganês atingiu quase 95%. A dessorção utilizando HCl 0,1M também foi muito satisfatória,

com eficiência de 99,4% para Mn(II) e 99,1% para Zn(II), além de ter sido um processo relativamente rápido – concluído em 30 minutos. Esses resultados classificaram a casca de caranguejo como um bioissorvente com alto potencial para a remoção de zinco e principalmente de manganês de soluções aquosas.

Fungos podem ser utilizados como biomassa por estarem prontamente disponíveis como produtos residuais. *Aspergillus niger* é usado na produção de ácido cítrico e da enzima glucamilase, *Saccharomyces cerevisiae* é empregada na indústria alimentícia e de bebidas e *Rhizopus arrhizus* produz a enzima lipase. Esses são exemplos de fungos e leveduras que já foram utilizados em estudos de bioissorção. Alguns fungos filamentosos como o *A. niger* crescem em “pellets” que podem ser úteis na recuperação ou retenção dos metais. Vale ressaltar que para o processo de bioissorção, os fungos são resíduos, e portanto, são biomassas mortas. (VOLESKY, 2003).

PARVATHI e colaboradores (2007) pesquisaram a bioissorção de manganês a partir de solução aquosa, utilizando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e biomassa fúngica (*Aspergillus niger*). Os tempos de equilíbrio de bioissorção de manganês para *A. niger* e *S. cerevisiae* foram determinados em 60 e 20 minutos, com valores obtidos de  $q$  para uma concentração do metal de 200 mg/L, de 19,34 e 18,95 mg/g, respectivamente. A bioissorção aumentou com o aumento da concentração de biomassa, pH, e concentração de manganês. Os dados de equilíbrio de bioissorção foram ajustados com o modelo de Freundlich, que revelou que *A. niger* é um melhor bioissorvente para manganês do que *S. cerevisiae*.

Bactérias, assim como os fungos, podem ser utilizadas como material bioissorvente por serem obtidas como resíduo das indústrias de fermentação, o que as tornam um material barato. Nas bactérias, a microprecipitação é um fenômeno comum para a ligação com o metal, mas a complexação por substâncias extracelulares ou N e O ligantes na parede celular também pode ocorrer. A maior capacidade de ligação com metais pelas bactérias gram-positivas, quando comparadas com as gram-negativas, pode ser explicada pela sua composição da parede celular: as gram-positivas possuem uma camada espessa de peptidoglicano (VOLESKY, 2003).

HASAN e colaboradores (2012) estudaram as isotermas de equilíbrio de bioissorção de manganês no tratamento de água potável por lodo ativado e estirpes de *Bacillus* isoladas do mesmo. As bactérias foram previamente isoladas do SLA (sistema de lodo ativado) e cultivadas, ao passo que o próprio lodo também passou por um tratamento prévio antes do ensaio de sorção. Os ensaios foram realizados em batelada, em que os bioissorventes foram adicionados às soluções, com diferentes concentrações iniciais de manganês: de 25 a 300mg/L. As isotermas de bioissorção são caracterizadas por certos valores constantes que expressam as propriedades de superfície e de afinidade dos bioissorventes, podendo ser utilizadas para comparar a capacidade bioissorptiva da biomassa para diferentes metais pesados. Existem vários modelos de isotermas, e nessa pesquisa foram estudados os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin, e o modelo R-P. Os resultados mostraram que a bioissorção de manganês pela espécie de *Bacillus* se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, enquanto o melhor modelo para o SAS foi o D-R. Com isso, a capacidade máxima de bioissorção de manganês

pela bactéria foi de 43,5 mg  $Mn^{2+}$ /g biomassa e pelo SAS foi de 12,7 mg  $Mn^{2+}$ /g biomassa. Esses resultados, quando comparados a outros estudos, são muito positivos, demonstrando a alta capacidade desses bioissorventes para a remoção de manganês.

### 3.2.1.2 | *Processo Anaeróbico*

Ao longo da última década, pesquisadores e empresários vêm buscando o aprimoramento de tecnologias que utilizam micro-organismos anaeróbios para tratamento de efluentes como as drenagens ácidas de mina (DMA). Comparado aos métodos convencionais de tratamento, os processos anaeróbios apresentam diversos benefícios ambientais e econômicos. Com isso, os tratamentos biológicos que utilizam esses micro-organismos, como as bactérias redutoras de sulfato (BRS), podem se tornar alternativas eficazes e economicamente viáveis para a remoção de sulfato, alcalinização de efluentes industriais e precipitação de metais (BARBOSA, 2009).

A digestão anaeróbia é um processo biológico realizado por micro-organismos que, na ausência de oxigênio molecular, promovem a transformação de matéria orgânica complexa como carboidratos, proteínas e lipídeos em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novos organismos. Essa transformação geralmente é explicada através de um processo de quatro estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (SANTOS, 2007; CHERNICHARO, 2007).

A primeira fase do processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de material particulado complexo (polímeros) em material dissolvido mais simples (moléculas menores), os quais

podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. A conversão de material particulado em material dissolvido ocorre pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Chernicharo, 2007, a hidrólise dos polímeros ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar a taxa de hidrólise e são:

- temperatura operacional do reator;
- tempo de residência do substrato no reator;
- composição do substrato;
- tamanho das partículas;
- pH do meio;
- concentração de  $\text{N-NH}_4^+$ ;
- concentração dos produtos da hidrólise.

Os principais gêneros de bactérias com capacidade hidrolítica no processo de digestão anaeróbia são: *Clostridium* sp., *Ruminococcus* sp., *Bacteroides* sp., *Butyrivibrio* sp., *Selenomonas* sp., *Megasphaera* sp., *Peptococcus anaerobicus*, *Bacillus* sp., *Lachnospira multiparus*, *Eubacterium* sp. (CHERNICHARO, 2007; VAZOLLER, DAMIANOVIC e ARAÚJO, 2008).

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados pelas células das bactérias fermentativas, transformando-os em compostos mais simples, de menor valor energético, como ácidos orgânicos voláteis, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio, os quais são excretados pelas células. Esta fase denomina-se **acidogênese**, pois os

principais produtos das bactérias fermentativas acidogênicas são os ácidos orgânicos (SANTOS, 2007).

A fase subsequente do processo de digestão é denominada **acetogênese**. Organismos acetogênicos, como *Syntrophus buswellii*, *Syntrophomonas wolinii*, *Acetobacterium woodii*, e várias espécies de bactérias redutoras do íon sulfato (BRS) estão envolvidos na formação de substrato apropriado à metanogênese (VAZOLLER, DAMIANOVIC e ARAÚJO, 2008, 2008; SANTOS, 2007).

A etapa final no processo de degradação anaeróbia é denominada **metanogênese**. A interação microbiana tem revelado importância por assegurar o processamento das reações em condições de baixa energia disponível na conversão metanogênica. Em ecossistemas anaeróbios metanogênicos, a metanogênese hidrogenotrófica e a acetoclástica asseveram o equilíbrio do sistema, com a manutenção das pressões parciais de hidrogênio. Os gêneros mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium* sp., *Methanospirillum* sp., *Methanobrevibacter* sp., *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp. (VAZOLLER, DAMIANOVIC e ARAÚJO, 2008).

Além das fases descritas acima, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma outra fase, dependendo da composição química do efluente a ser tratado. Efluentes que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de **sulfetogênese** (SANTOS, 2007).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Philadelphia: ASMT, 1993.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Filadelfia: ASTM, 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 53-96: Standard Practice for Operating Light-and Water Exposure Apparatus (Fluorescent UV - Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials. Philadelphia: ASTM, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. ABIROCHAS e Catálogo de Rochas Ornamentais do Brasil. ABIROCHAS/CETEM, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. O Potencial Chinês para as Exportações Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais. Informe 14/2008. Belo Horizonte, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 08/98: Determinação da Densidade Relativa. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094/83: Ensaio de Corrosão por Exposição à Névoa Salina. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8095/83: Ensaio de Corrosão por Exposição à Umidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.
- HRISTOVA J., VALEVA V. & IVANOVA J. Aging filler effects on the creep model parameters of thermoset composites. *Composites Science and Technology*, vol. 62, p. 1097-1103, 2002.

- LIMA, A. B. T. Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros. São Paulo: Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, (Dissertação de Mestrado), 2007.
- MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1991.
- MOTHÉ FILHO, H. F. M. O Resíduo da Indústria de Mámore e Granito: Problemas e Soluções. Revista Universidade Rural: Série Ciências da Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, vol. 24, nº 1-2, p. 12-27, jan-dez., 2005.
- MOTHÉ FILHO, H. F. M. POLIVANOV, H., BARROSO & E. V., MOTHÉ, C. G. Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject. Thermochemica Acta, nº 392-393, p. 47-50, 2002.
- MATTA, P.M. Indústria de Rochas Ornamentais: Resíduos x Produção Limpa. Bahia: Departamento Nacional de Produção Mineral – BNPM/BA. Salvador, 2003.
- RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. Editora Artliber. São Paulo, 2000.
- TAWFIK, M. E. & ESKANDER S. B. Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethylene terephthalate). Journal of Elastomers and Plastics, vol. 38, nº 65, 2006.
- VARELLA, J. J., PETTER, C. O. & WOTRUBA H. Product quality improvement of Brazilian impure marble. Mineral Engineering, vol. 19, nº 4, p. 355-363, 2006.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-64 - **Xisto Retornado e Pó da Casca do Coco Verde como Sorventes Alternativos para Arsênio e Óleos e Graxas.** Adriana Loeser, Cláudia Duarte da Cunha, Selma Gomes Ferreira Leite e Fernando Jorge Santos Oliveira, 2012.

STA-63 - **Recovery of defective Discs in the production of New Real coins by intensive Cyanidation.** Paula Franco Cabral do Nascimento, Luis Gonzaga Santos Sobral, Carlos Eduardo Gomes de Souza, Priscila Martins da Rocha e Diogo de Oliveira Padrão, 2012.

STA-62 - **Urban Mining: the way out for recycling non-renewable metal values.** Luis Gonzaga Santos Sobral, Priscila Martins da Rocha, Diogo de Oliveira Padrão e Débora Monteiro de Oliveira, 2012.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.