

Produção de Sulfeto em Reator do Tipo UASB e sua Potencial Aplicação na Remoção de Metais Pesados de Efluentes

**Andrea Camardella de Lima Rizzo
Selma Gomes Ferreira Leite**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Minerais

ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Assessoramento Tecnológico

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes

ANDRÉA CAMARDELLA DE LIMA RIZZO

Eng^a. Química, M.Sc. em Tecnologia e Processos Químicos, Tecnologista Pleno do CETEM/MCT

SELMA GOMES FERREIRA LEITE

Eng. Química, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
Professora Adjunta do Depto. Engenharia Bioquímica da Escola de Química/UFRJ

CETEM / MCT
2004

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa B. de M. Monte (CETEM), Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG)

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

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

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Rizzo, Andréa Camardella de L.

Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes/Andréa C. L. Rizzo, Selma Gomes F. Leite. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

102 p. (Série Tecnologia Ambiental, 32)

1. Metais pesados. 2. Tratamento de efluentes. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série

ISBN 85-7227-206-2

ISSN 0103-7374

CDD 628.5

Apresentação

Esse texto retrata o resultado final de um projeto inserido em uma das Programações Trienais de Atividades do CETEM, porém, realizado em estreita colaboração com a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, fruto de um acordo de cooperação entre ambas instituições. O mesmo culminou com a defesa de tese de Mestrado da engenheira química Andréa Camardella de Lima Rizzo, que contou com a orientação da Professora Selma Gomes Ferreira Leite.

Ressalta-se que esse foi mais uns dos trabalhos precursores realizados pelo CETEM, na segunda metade da década de 90, que sedimentaram a atuação deste centro de pesquisas em temas relacionados com a biotecnologia ambiental.

Assim, considerando a relevância do tema e a importância do texto para a disseminação do conhecimento na área da engenharia dos processos ambientais sustentados, os autores apresentam essa contribuição tal como originalmente elaborada, na expectativa de que os profissionais e/ou estudantes que se interessarem pelo assunto a vejam como mais uma fonte de consulta em suas aplicações práticas.

Sumário

Resumo	7
Abstract	9
1. Introdução	11
2. Objetivos	13
3. Revisão bibliográfica	14
3.1 Processo anaeróbio de tratamento de efluentes	14
3.2 Reator anaeróbio de fluxo ascendente e fluxo de lodo	37
3.3 Remoção de metais de efluentes líquidos	50
3.4 Tratamento biológico para remoção de metais como sulfetos	60
4. Materiais e métodos	67
4.1 Unidade experimental	67
4.2 Características da alimentação	72
4.3 Procedimento experimental	73
4.4 Métodos de análise	74
5. Resultados e discussão	77
5.1 Etapa preliminar de operação do sistema	77
5.2 Avaliação do processo anaeróbio para produção de sulfeto	80
6. Conclusões e sugestões	102
Referências bibliográficas	104

Resumo

Diversas operações realizadas nas indústrias de galvanoplastia e de eletrodeposição, dentre outras, bem como nas mineradoras, geram efluentes e lixívias aquosas contendo metais pesados em meio sulfato. Despejos desse tipo são considerados como sendo as maiores fontes de contaminação por metais pesados para o meio ambiente, necessitando serem tratados antes do descarte.

Os processos de remoção de metais pesados classicamente empregados, como por exemplo, a precipitação química, a troca iônica ou a separação por membranas, podem apresentar certas restrições, às vezes de ordem técnica, ou pelo custo envolvido. Neste sentido os processos biotecnológicos representam uma alternativa de tratamento com custos mais reduzidos, aliando alta eficiência de remoção com a sensibilidade que normalmente apresentam, gerando efluentes com qualidade adequada para o descarte.

Um processo biológico alternativo, que pode ser empregado no tratamento de efluentes contendo metais pesados, é o que utiliza o sulfeto gerado anaerobicamente como agente de precipitação dos metais, resultando em um processo anaeróbio de precipitação, onde é possível remover os metais pesados em uma forma estável (sulfeto metálico), juntamente com a redução no efluente das frações referentes aos constituintes orgânicos e ao sulfato.

Neste estudo são apresentados os resultados obtidos empregando-se um reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB), em escala laboratorial, no qual foi realizada a aclimatação de um lodo anaeróbio visando a redução de sulfato. O processo foi avaliado através da redução de sulfato, da remoção de DQO e da remoção de níquel no afluente do reator. Pode-se considerar que, em função dos resultados obtidos neste trabalho, é possível realizar a aclimatação de um lodo anaeróbio para produção de sulfeto a partir de sulfato e este ser usado na remoção de metais pesados de efluentes contaminados.

Palavras-Chave: Metais Pesados, Sulfato, UASB, Anaeróbio

Abstract

Many industrial and mining operations produce heavy metal and sulphate bearing effluents and leachates. Such solutions are considered as being the major sources of heavy metal contamination to the environment, requiring pollutants removal or neutralization before discharging them.

The classical processes applied for heavy metal removal, such as chemical precipitation, ion exchange or membrane process, are sometimes restricted because of technical or economical constraints. The biological treatment process represents an alternative less expensive, more efficient and with high sensibility, thus producing high quality solutions to discharge.

An alternative biological process for treating a metal bearing waste would be the use of anaerobically generated sulphide as a precipitant agent for these metals. It is well known that, in certain circumstances, anaerobic biological treatment of a waste containing high levels of sulphate can lead, due to the presence of sulphate reducing bacteria (SRB), to the production of sulphide. Those phenomena result in a precipitation-anaerobic digestion process, where it is possible to remove heavy metals in a very stable form (metal sulphides), together with sulphate and organic contents reduction in the effluent.

Energy considerations and environment concerns increased the interest in anaerobic treatment of industrial wastes. The upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor has been widely put into practice for treatment of various wastewaters, due

of its high-rate treatment ability. The great success of the development of the UASB process lies on the capability of the high retaining sludge concentration related to granule formation.

This work reports the results, obtained in a continuous bench scale unit, using an UASB reactor, where biological sludge acclimatization was undertaken for sulphate reduction. The process was evaluated by sulphate reduction, COD and nickel removal from the reactor influent. The results obtained showed a high nickel removal efficiency (96%) resulting in dischargeable solutions containing 0.6 mg/L of the metal. These results are in accordance to Brazilian legislation dischargeable limits. In relation to the total COD removal it was obtained 57% efficiency.

Key words: heavy metal, sulphate, UASB, anaerobic

1. Introdução

Efluentes contendo altos teores de metais pesados e outros contaminantes inorgânicos, como íons sulfato, são gerados na maioria das vezes por indústrias de processamento de metais e por plantas de concentração de minérios sulfetados. O descarte desses efluentes *in natura* nos corpos receptores pode trazer graves conseqüências do ponto de vista ambiental, como por exemplo, o acúmulo de metais através da cadeia alimentar e a interferência no processo natural de auto-depuração.

Os processos de tratamento comumente empregados na remoção de metais de efluentes contaminados, como a precipitação química, a troca iônica, a redução química e a separação por membranas, podem apresentar algumas restrições quanto às suas aplicações. A maior parte desses tratamentos não é capaz de remover sulfato quando presente na composição do efluente, é eficaz na remoção de um só metal, ou grupo restrito de metais, além de envolver um alto custo operacional.

Os métodos biológicos de tratamento têm se apresentado com alternativas aos tratamentos clássicos empregados. Os processos biológicos além de apresentarem custos mais baixos que os demais, aliam alta eficiência de remoção com a sensibilidade que normalmente apresentam, gerando soluções de qualidade, adequadas para o descarte.

Os processos biológicos anaeróbios vêm sendo empregados, com sucesso, por mais de um século, no tratamento de despejos industriais e municipais concentrados em matéria orgânica. As principais vantagens apresentadas por processos deste tipo são o baixo consumo energético e a reduzida produção de lodo. A comprovada presença no lodo anaeróbio de bactérias redutoras de sulfato (BRS) representa uma possível alternativa tecnológica de tratamento, visando a remoção dos metais de efluentes contaminados. O sulfato (SO_4^{2-}), geralmente presente em altas concentrações nos efluentes contaminados, é utilizado pelas bactérias redutoras de sulfato na geração de íons sulfeto (S^{2-}) em

solução, tendo como consequência a instantânea precipitação dos íons metálicos no lodo sob a forma de sulfetos insolúveis.

Dentre as tecnologias empregadas nos tratamentos anaeróbios de efluentes, a que emprega o Reator de Fluxo Ascendente e Leito de Lodo, UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), vem merecendo maior destaque. Este reator desacopla o tempo de retenção celular (TRC) do tempo de retenção hidráulica (TRH) do efluente a ser tratado no interior do reator.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos na primeira etapa (de 1994 a 1996) do desenvolvimento da ação de pesquisa e desenvolvimento, relacionada à remoção de metais pesados em sistema anaeróbio de tratamento de efluentes, conduzida no CETEM/MCT durante o período de 1994 a 2002.

O estudo descrito teve como objetivos específicos:

- aclimatar o lodo anaeróbio de um reator UASB de forma a favorecer a redução dos íons sulfato, presentes no efluente alimentado ao reator, e conseqüentemente a produção de sulfeto.

- avaliar a potencial aplicabilidade do processo na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Neste sentido avaliou-se a remoção de níquel (Ni^{2+}), metal comumente encontrado na composição de efluentes das indústrias de galvanoplastia e nas drenagens ácidas provenientes de rejeitos de mineração (DAM), adicionado ao efluente alimentado ao reator.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Processo anaeróbio de tratamento de efluentes

Por mais de um século o processo anaeróbio vem sendo utilizado no tratamento de efluentes industriais e municipais concentrados. Neste processo emprega-se o fenômeno biológico natural de estabilização da matéria orgânica, na ausência de oxigênio, convertendo-a a metano e compostos inorgânicos como amônia e dióxido de carbono (McCarty, 1981).

Desde o século XVIII é conhecida a formação do metano pela decomposição anaeróbia de depósitos orgânicos, porém o envolvimento de microrganismos, em particular de bactérias, nesta decomposição, só se tornou clara na metade do século XIX. Foi em 1881 que o tratamento anaeróbio foi reconhecido como sendo um processo eficaz na redução da matéria orgânica em suspensão presente em águas residuais municipais.

No século XX, até a década de 50, o processo anaeróbio de tratamento era considerado como sendo muito sensível exigindo certos cuidados, como o controle de pH e de temperatura, para que resultados satisfatórios fossem então obtidos. Sendo assim, este processo não era visto como potencial no tratamento secundário de esgotos ficando restrito somente à digestão de lodos produzidos nos processos aeróbios de tratamento (Jewell, 1987). A partir da década de 60 houve, no entanto, uma evolução acelerada dos conhecimentos a respeito do processo anaeróbio, iniciando-se o emprego de reatores não convencionais para baixas concentrações de matéria orgânica. Estes reatores foram concebidos, fundamentalmente, com base na independência dos tempos de retenção celular e hidráulica, permitindo a redução do tamanho das unidades (Distler, 1995), como será melhor detalhado mais adiante neste capítulo.

Recentemente, o interesse no processo de digestão anaeróbia vem crescendo consideravelmente, pois o metano gerado pode servir como combustível ajudando a suprir a crescente demanda

energética mundial (McCarty, 1981). Como decorrência do aumento desse interesse, vários novos processos foram sendo desenvolvidos visando minimizar os custos de tratamento, assim como a geração de metano a partir de resíduos orgânicos industriais, agrícolas e municipais (McCarty, 1981). As bases bioquímicas e as complexas relações simbióticas existentes entre as numerosas espécies bacterianas envolvidas começaram a ser elucidadas, sendo que a compreensão total de todos os fundamentos está longe de ser atingida (McCarty, 1981).

O tratamento anaeróbio de efluentes oferece, até o presente momento, uma série de benefícios que superam as poucas limitações nele envolvidas, conforme se pode verificar na Tabela 1.

Tabela 1 - Benefícios e limitações do tratamento anaeróbio de efluentes

BENEFÍCIOS	LIMITAÇÕES
1) - Baixa produção de lodo (estabilizado)	1) - As bactérias anaeróbias, em particular as metanogênicas, são muito suscetíveis a inibição por um grande número de compostos.
2) - Pouca, ou nenhuma, necessidade de adição de nutrientes.	2) - A partida do processo é muito lenta se não for utilizado como inóculo um lodo já adaptado.
3) - Nenhum gasto de energia com aeração.	3) - O tratamento anaeróbio requer, algumas vezes, o emprego de um pós-tratamento adequado para a remoção da carga orgânica restante, da amônia e de componentes que causam odores desagradáveis como o H ₂ S.
4) - Produção de metano	
5) - O lodo anaeróbio ativo pode ser preservado, sem alimentação, por vários meses sem que ocorra deterioração.	
6) - Altas taxas de carga podem ser aplicadas quando em condições favoráveis	

Verifica-se que vários processos vêm sendo desenvolvidos, cada qual com seu próprio potencial para o tratamento de rejeitos industriais, municipais e agrícolas, com diferentes características e cargas orgânicas. As experiências crescentes irão, sem dúvida nenhuma, levar a outros *designs* apropriados visando o aumento da performance dos processos para cada uma das situações envolvidas (McCarty, 1981).

3.1.1 Microbiologia e bioquímica do processo

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo complexo de flora mista que envolve diferentes reações bioquímicas. Estas são responsáveis pela conversão de substratos orgânicos, na ausência de oxigênio, em uma mistura de gases composta, principalmente, por metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). De uma forma geral, o doador de elétrons é uma molécula orgânica ou inorgânica e o aceptor final de elétrons é normalmente uma molécula inorgânica (nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) ou nitrito (NO_2^-)) que não o oxigênio, podendo, algumas vezes, ser uma molécula orgânica. De acordo com a composição da matéria-prima empregada (substrato disponível), as diversas bactérias presentes na flora que compõem o lodo anaeróbio seguirão diferentes vias metabólicas (Barbosa, 1988).

Objetivando melhor explicar o processo de digestão anaeróbia e suas interações, McCarty (Speece, 1983) propôs um modelo, onde são visualizados os três estágios principais do processo, resultado de interações complexas e muitas vezes obrigatórias entre as espécies envolvidas. Esse modelo pode ser resumido na Figura 1. Os principais estágios envolvidos são:

- 1º Estágio: Hidrólise e Fermentação
- 2º Estágio: Acetogênese e Deidrogenação
- 3º Estágio: Metanogênese

A hidrólise dos carboidratos, proteínas e lipídeos originam açúcares, aminoácidos, ácidos graxos de cadeias longas e álcoois, que quando fermentados (1º Estágio) podem produzir ácidos orgânicos voláteis, principalmente o ácido acético, outros álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. Essa etapa é mediada pela atividade de bactérias denominadas hidrolíticas-fermentativas. As bactérias hidrolíticas-fermentativas se constituem numa grande mistura de espécies, muitas são anaeróbias estritas, como as do gênero *Clostridium*, e algumas são facultativas, como as do gênero *Citrobacter*, *Enterobacter* e *Escherichia*. Dentre as espécies mesofílicas pode-se citar as pertencentes aos seguintes gêneros: *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Bacteroides*, etc. No entanto, as espécies termofílicas frequentemente isoladas são do gênero *Clostridium*, formadoras de esporos.

O 2º estágio do processo de digestão anaeróbia é decorrente da existência de 3 grupos bacterianos distintos, as bactérias acetogênicas, as bactérias homoacetogênicas e as bactérias redutoras de sulfato, que serão melhor detalhadas a seguir. Estas bactérias, de uma forma geral, utilizam os intermediários solúveis, o acetato, o H_2 e o CO_2 , oriundos do 1º estágio, para a formação de mais acetato, H_2 , CO_2 e também de H_2S (gás sulfídrico). Como exemplo de bactérias que compõem o grupo das acetogênicas citam-se as espécies *Syntrophomonas wolfei* e *Syntrophobacter wolinii* e como exemplo de espécies homoacetogênicas cita-se *Clostridium aceticum*, *Clostridium thermoaceticum* e *Acetobacter woodii*.

O 3º estágio, a metanogênese, envolve um grupo de bactérias especiais, tidas como responsáveis pela fase limitante do processo, as Archae metanogênicas. Essas espécies bacterianas, através da descarboxilação do acetato ou da redução do dióxido de carbono pelo hidrogênio, produzem o metano, a forma gasosa mais reduzida do carbono na natureza (Vazoller, 1993). As metanogênicas são anaeróbias estritas, se desenvolvem somente em ambientes com baixo potencial Redox ($< -300\mu V$) e apresentam capacidade de utilizar substratos muito específicos para o crescimento e produção do metano. Dentre os substratos utilizados pelas metanogênicas podemos citar o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono, o formiato, metilaminas e o metanol, no entanto, somente um gênero apresenta capacidade de utilizar quase todos estes substratos, o gênero *Methanosarcina*. As espécies do gênero *Methanothrix* e a espécie *Methanococcus mazei* são as únicas utilizadoras de acetato (metanogênicas acetotróficas ou acetoclásticas). As demais espécies, em sua maioria, são hidrogenotróficas, isto é, convertem dióxido de carbono e hidrogênio em metano (Vazoller, 1993). Como exemplos de espécies bacterianas que fazem parte deste grupo pode-se citar: *Methanobacterium bryantii*, *Methanosarcina barkeri*, *Methanococcus mazei*, *Methanospirillum hungatei* e *Methanothrix soehngenii*.

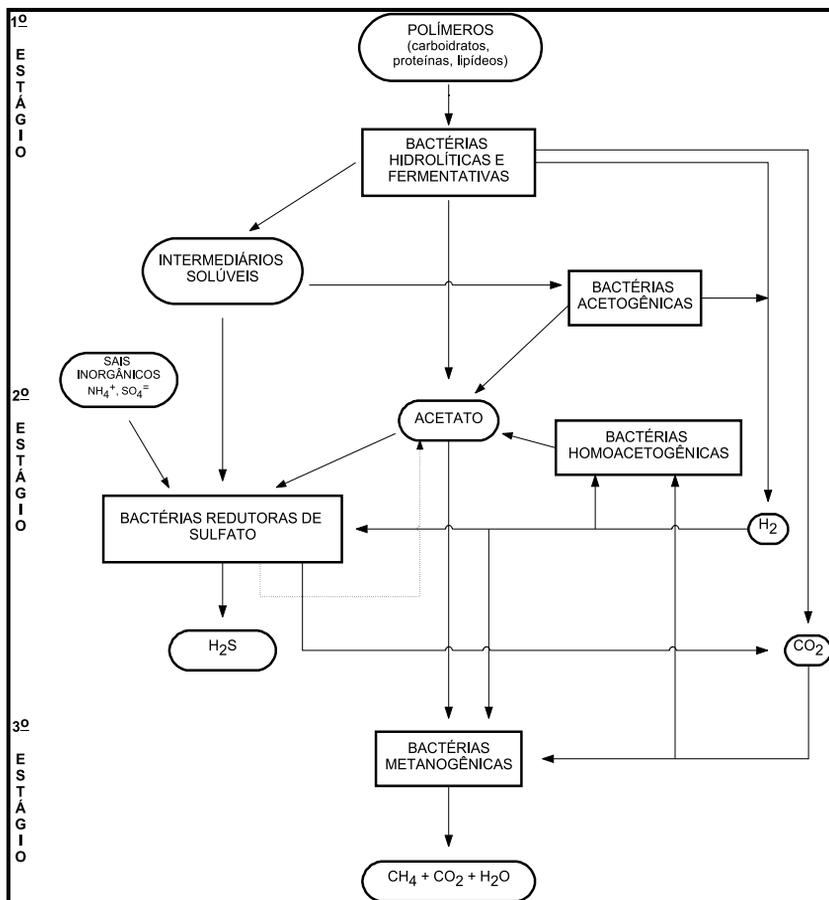


Figura 1 - Representação esquemática da interação interespecífica nos bioreatores anaeróbios (Adaptação de Barbosa, 1988, Vazoller, 1993 e Saw *et alii*, 1988)

Consideradas como acetogênicas, as bactérias redutoras de sulfato (BRS), são normalmente encontradas em associação com as metanogênicas em ambientes anaeróbios. A redução dos íons sulfato a sulfeto é energeticamente favorecida em relação à produção de metano. Em sistemas anaeróbios com concentrações baixas de íons sulfato elas exercem o papel de formadoras de substratos metanogênicos, principalmente acetato e hidrogênio a partir de outros substratos orgânicos solúveis (Vazoller, 1993). No entanto, em presença de elevadas concentrações de íons sulfato,

estas passam a competir com as metanogênicas pelo mesmo substrato, isto é, acetato e H_2 (Speece, 1983).

3.1.2 - Bactérias redutoras de sulfato

As Bactérias Redutoras de Sulfato, descobertas por Beijerinck (1895) e que vêm sendo estudadas exaustivamente ao longo deste século, são microrganismos que realizam a redução desassimilativa do íon sulfato. Esse processo difere da redução assimilativa que é realizada por todas as plantas, fungos e a maioria das bactérias, onde os íons sulfato são reduzidos a sulfeto e este é incorporado às várias moléculas orgânicas como aminoácidos e coenzimas. Na redução desassimilativa o íon sulfato atua como agente oxidante para a metabolização da matéria orgânica, da mesma forma como atua o oxigênio na respiração convencional. Uma pequena parcela do enxofre reduzido é assimilada pelos microrganismos, porém, a maior parte é excretada na forma de íon sulfeto normalmente hidrolisado a H_2S livre (Postgate, 1984).

Algumas linhagens de bactérias redutoras de sulfato podem apresentar crescimento fermentativo na ausência de íons sulfato, analogamente ao crescimento fermentativo das leveduras na ausência de oxigênio. No entanto, nenhuma das linhagens até hoje estudadas se mostrou capaz de crescer utilizando o oxigênio como acceptor final de elétrons, e este, por sua vez desempenha sempre o papel de inibidor de crescimento. Desta forma essas bactérias são consideradas anaeróbias estritas (Postgate, 1984).

O grupo das bactérias redutoras de sulfato compreende 9 gêneros segundo Bergey's Manual of Systematic Bacteriology (Widdel & Pfennig, 1984), que a não ser pela capacidade de reduzir os íons sulfato, são biologicamente distintos. Os 2 gêneros há mais tempo conhecidos são *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* e nestes foram distribuídas as espécies inicialmente isoladas. O gênero *Desulfovibrio* foi o mais estudado, e compreende nove espécies sendo *D. desulfuricans* o membro típico deste grupo (Sérvulo, 1991). Ao longo dos anos, novos gêneros foram identificados, como por exemplo, *Desulfobacter*, *Desulfonema*, *Desulfobulbus*, etc (Postgate, 1984).

Estas bactérias, em sua maioria Gram-negativas, apresentam-se geralmente na forma de vibrios de 0,5 -1,0 mm, podendo também ocorrer na forma sigmóide; não esporulam e são móveis por meio de flagelo monotríquico. São mesofílicas com temperatura ótima de crescimento na faixa de 34 a 37°C, com tolerância máxima de 42 a 45° C, existindo também linhagens termofílicas com crescimento ótimo na faixa de 50 a 70° C. Normalmente utiliza-se como temperatura de incubação 30° C. A faixa de pH mais comumente empregada para crescimento é de 7,2 a 7,6 (Sérvulo, 1991).

O crescimento das bactérias redutoras de sulfato mesofílicas é normalmente lento, a 30° C, levando de alguns dias até semanas de acordo com a espécie. Já no caso das bactérias redutoras de sulfato termofílicas o crescimento é mais acelerado levando em torno de 12 a 18 horas, a 55° C. Uma das razões do crescimento lento é que o H₂S, produto do metabolismo destas bactérias, reduz a taxa de crescimento e pode, quando em altas concentrações, levá-la a zero. Este fenômeno é devido à toxicidade intrínseca do H₂S aos organismos vivos.

Sabendo-se que o crescimento dessas bactérias no cultivo em regime de batelada é freqüentemente não exponencial, raramente referencia-se na literatura seu tempo de duplicação. No entanto, é possível generalizar, de forma qualitativa, que microrganismos produtores de acetato, como é o caso da maioria das espécies de *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, parecem ser capazes de apresentar tempos de duplicação, a 30° C, em torno de 3 a 6 horas ou até menos. Já microrganismos consumidores de acetato, como as espécies de *Desulfobacter*, crescem mais lentamente, com tempos de duplicação em torno de 20 horas (Postgate, 1984).

Devido às incertezas introduzidas pela dependência do crescimento das bactérias redutoras de sulfato com o potencial de oxi-redução, o pH e a composição do meio, além dos problemas causados pela acumulação dos ions sulfeto, o crescimento destas bactérias em regime contínuo tem sido preferido. Na prática, experimentos realizados em regime contínuo têm apresentado taxas de crescimento inferiores a máxima velocidade específica de crescimento ($\mu_{\text{máx}}$). Espécies de *Desulfovibrio* em condições de crescimento em regime de batelada apresentam $\mu_{\text{máx}}$ de

aproximadamente 3 horas⁻¹ em meio Postgate C, enquanto que em regime contínuo em meio lactato-limitante apresentam velocidade específica de crescimento, μ , entre 4 a 7 horas⁻¹ (taxa de diluição de 0,25 a 0,14 horas) (Postgate,1984).

A gama de substratos utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato como fonte de energia para crescimento engloba lactato, formato, piruvato, colina e certos alcóois primários como metanol, etanol, propanol e butanol, e como aceptor final de elétrons o íon sulfato que pode ser substituído por tiosulfato, tetracionato, sulfito ou metabissulfito (Sérvulo, 1991). Em adição aos substratos orgânicos, hidrogênio gasoso pode atuar como doador na cadeia de transporte de elétrons realizada por *Desulfovibrio*. As principais reações bioquímicas realizadas com alguns desses substratos estão apresentadas na Tabela 2, bem como a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG°), a 27°C, associada a cada uma delas.

Tabela 2 - Dados termodinâmicos de algumas reações bioquímicas realizadas por BRS.

REAÇÃO A 27°C	ΔG° (KJ/mol)
$\text{Acetato}^- + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{S}^{=}$	-12,41
$4 \text{ Piruvato}^- + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $4 \text{ Acetato}^- + 4 \text{ CO}_2 + \text{S}^{=}$	-331,06
$2 \text{ Lactato}^- + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $2 \text{ Acetato}^- + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}^{=}$	-140,45
$4 \text{ Formiato}^- + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $4 \text{ HCO}_3^- + \text{S}^{=}$	-182,67
$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{=}$	+16,72
$4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{=}$ \leftrightarrow $\text{S}^{=} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	-123,98

A redução desassimilativa do sulfato é um tipo de metabolismo essencialmente oxidativo, que ocorre em condições de anaerobiose. A divisão do metabolismo em 2 processos não oxidativos, catabolismo e transporte de elétrons, seguidos por um processo oxidativo, redução do sulfato, pode ser usualmente aplicada e está esquematizada na Figura 2.

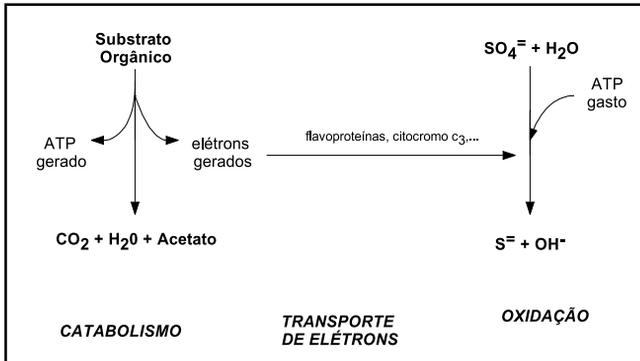


Figura 2 - Esquema representativo da redução desassimilativa do íon sulfato. (É importante observar que o catabolismo cessa ao nível de acetato).

Conforme é verificado observando-se a Figura 2, uma molécula de ATP é gerada ao nível do catabolismo do substrato orgânico e uma molécula de ATP é consumida na redução do íon sulfato. Desta forma se somente essas reações ocorressem a nível celular, os microrganismos não poderiam apresentar crescimento. No entanto, o que se observa é o crescimento dos microrganismos e a cadeia respiratória é o sistema alternativo de fosforilação mais provável para a geração de ATP (Postgate, 1984).

A maneira com que as bactérias redutoras de sulfato reduzem o íon sulfato a sulfeto e a natureza das enzimas envolvidas vêm despertando o interesse dos cientistas há anos. Uma possibilidade, descrita na Figura 3, é que os íons sulfato presentes no exterior da célula bacteriana ao entrarem reajam com ATP para formar Adenosinafosfosulfato (APS) mais pirofosfato (PP), reação esta que se processa preferencialmente para a direita quando o pirofosfato é removido como fosfato inorgânico (P). APS é então reduzido a sulfito (SO_3^-) e AMP. O sulfito é convertido até metabissulfito (S_2O_5^-) que é, então, reduzido a tritionato (S_3O_6^-), passando por alguns intermediários ainda não completamente definidos, sendo o S_2O_4^- um dos mais prováveis. Parte do tritionato formado é convertido a tiosulfato (S_2O_3^-) e parte usada para regenerar sulfito. O tiosulfato é então reduzido a sulfeto (S^-) e outra parte é convertida a mais sulfito (Postgate, 1984).

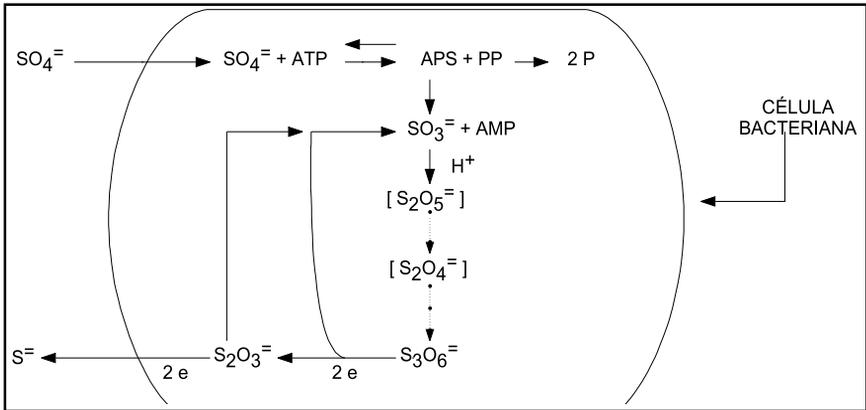


Figura 3 - Possível rota para redução desassimilativa do íon sulfato

O metabolismo oxidativo das bactérias redutoras de sulfato é conduzido em ambientes cujo potencial de oxi-redução se encontra na faixa de -150 a -200 mV, uma vez que esses microrganismos não necessitam possuir co-fatores da cadeia de transporte de elétrons cujas formas estáveis só são encontradas em valores de potencial redox positivos (Sérvulo, 1991). Sendo assim um dos pré-requisitos para o cultivo e crescimento de bactérias redutoras de sulfato é que o potencial de oxi-redução do ambiente esteja estabelecido inicialmente em torno de -100mV. Isto significa dizer que a simples exclusão do ar do sistema não é suficiente para garantir o crescimento. Verificou-se que um meio contendo lactato e sulfato, após ebulição, apresentou um Eh de aproximadamente +200mV, e quando da adição de quantidade suficiente de sulfeto de sódio (Na_2S) para produzir no sistema uma concentração de 5mM, este valor foi reduzido para aproximadamente -220mV. É necessário então, em algumas situações, que seja adicionado um agente redutor, como o Na_2S , até que o crescimento vigoroso da cultura seja estabelecido e assim as próprias bactérias gerem H_2S suficiente para manter o potencial de oxi-redução baixo (Postgate, 1984).

Como acontece com quase todos os microrganismos, a concentração mínima das substâncias bactericidas e bacteriostáticas vai depender da natureza do meio onde a substância é adicionada e também do tamanho da cultura presente. As bactérias do gênero *Desulfotomaculum* são normalmente mais

sensíveis aos inibidores (Postgate, 1984). Verifica-se na Tabela 3 que o gênero *Desulfovibrio* apresenta extraordinária resistência aos inibidores convencionais como, por exemplo, fenóis, sais quaternários, corantes, antibióticos e metais. A ineficácia dos metais como inibidores de crescimento é em grande parte conseqüência da precipitação desses como sulfetos insolúveis. Na ausência de íons sulfeto esses metais são realmente bastante tóxicos aos microrganismos (Postgate, 1984).

Tabela 3 - Concentrações Mínimas Inibitórias (CMI), para bactérias redutoras de sulfato do gênero *Desulfovibrio*, de algumas substâncias, a 30° C. (Adaptada de Postgate, 1984)

SUBSTÂNCIA	CMI (mg/L)
Sais Quaternários	
'Arquad 16' 50%	10
'Arquad 2C' 50%	50
'Arquad S-2C' 50%	10
Antibióticos	
Clorotetraciclina	100
Clorafenicol	50
Neomicina	140 unidades/mL
Penicilina	>10 ³ unidades/mL
Streptomina	> 10 ³
Corantes	
Azul de Metileno	> 10 ³
Cristal Violeta	10
Íons Metálicos	
Cobre	5-50
Zinco	10 ⁴
Nitrocompostos	
<i>m</i> -dinitrobenzeno	16
Nitrobenzeno	16
Ácido pícrico	8
Trinitrotolueno	18
Compostos Fenólicos	
Fenol	10 ⁴
6-cloro-tímol	100
<i>m</i> -cresol	> 10 ³
Outros	
Sulfanilamida	> 10
Glutaraldeído	100

O ar é o mais barato e o mais eficiente inibidor de crescimento das bactérias redutoras de sulfato. Estas bactérias, quando em contato com o oxigênio não serão mortas, porém permanecerão em estado dormente até que se restabeleçam as condições de anaerobiose do sistema (Postgate, 1984).

As bactérias redutoras de sulfato são encontradas nos ambientes os mais diversos como solos, águas marinhas, poços artesianos, áreas geotérmicas, depósitos sulfurosos, esgoto, rúmina de boi, víceras de insetos, etc. Por tolerarem temperaturas na faixa de -5 a 75° C e valores de pH variando entre 5 a 9,5, esses microrganismos apresentam considerável adaptação às mais variadas condições ambientais. A única exceção é feita ao mais comum dos ambientes, o aeróbio. A necessidade de um baixo potencial de oxirredução restringe sua atividade a ambientes redutores como já citado. No entanto esses microrganismos podem sobreviver a longas exposições ao oxigênio, retomando sua atividade quando o ambiente redutor é restabelecido (Postgate, 1984).

Uma vez estabelecido, o crescimento de bactérias redutoras de sulfato é responsável por alterações, algumas vezes drásticas, nas características físico-químicas do meio. Dentre os principais efeitos citam-se (Postgate, 1984):

- Formação de sulfeto, que além de reduzir o potencial de oxirredução do meio, fazendo com que somente os microrganismos anaeróbios permaneçam ativos, é responsável pela remoção de metais pesados, que por ventura estejam presentes no meio, precipitando-os sob a forma de sulfetos metálicos insolúveis. Acrescenta-se ainda o efeito tóxico do gás H_2S .

- Alteração do pH do sistema, uma vez que durante os períodos de ativação dos íons sulfato o ambiente tende a ser alcalino, a menos que reações metabólicas outras compensem com formação simultânea de ácidos, ou que íons sulfato sejam removidos do meio por precipitação como sulfetos metálicos insolúveis.

- Remoção de carga orgânica, pois durante a redução do sulfato as bactérias necessitam consumir quantidade substancial de matéria orgânica que é convertida, na maioria das vezes, via acetato, a CO_2 . Desta forma, ocorre certa mineralização da matéria orgânica anaerobicamente.

- Remoção de H_2 que é um produto característico da

fermentação anaeróbia. As bactérias redutoras de sulfato contribuem para manutenção da baixa pressão de hidrogênio no sistema anaeróbio favorecendo a atividade das bactérias fermentativas e das acetogênicas.

Metanogênese X Redução de Sulfato

Durante muito tempo as bactérias redutoras de sulfato foram consideradas como sendo incompatíveis com as metanobactérias, inibindo o crescimento das últimas pela competição no consumo do hidrogênio, substrato de ambas, produzido durante a digestão anaeróbia. No entanto, estudos mais recentes indicam que a redução do sulfato e a metanogênese podem ocorrer simultaneamente quando as concentrações de íons sulfato em solução são baixas e, longe de serem inibidas, algumas bactérias metanogênicas toleram moderadas concentrações de sulfeto e outras têm até seu crescimento estimulado na presença desse íon (Postgate, 1984).

Sabe-se que muitas bactérias redutoras de sulfato são encontradas em associação com metanobactérias em ambientes anaeróbios. Quando reduzidas concentrações de íons sulfato em solução estão presentes, as bactérias redutoras de sulfato comportam-se como microrganismos acetogênicos, utilizando lactato e etanol para produzir substratos, como acetato, CO₂ e H₂ para as metanobactérias (Varesche, 1993). Na presença de elevadas concentrações de íons sulfato as bactérias redutoras de sulfato são capazes de inibir as metanobactérias pela competição pelos mesmos substratos, ou seja, acetato e H₂, uma vez que a redução do sulfato, utilizando acetato ou H₂ como doadores de elétrons, é termodinamicamente favorável em relação à produção de metano pelos mesmos substratos.



Sendo assim, a inibição da metanogênese poderá ocorrer primeiramente através da competição pelo mesmo substrato com as bactérias redutoras de sulfato e em uma segunda fase pela inibição das suas funções celulares pelo sulfeto solúvel que é gerado (Varesche, 1993).

Lettinga *et alli* (1983) concluíram que a digestão anaeróbia pode ser utilizada para o tratamento de águas residuais contendo concentrações de sulfato de até 1700 mg/L sem nenhum efeito adverso na produção de metano. Isa *et alli* (1986) também verificaram que a produção de biogás em reator anaeróbio de alta taxa não foi severamente inibida na presença de 5000 mg/L de sulfato e sua redução foi favorecida na presença de gás hidrogênio ou precursores de hidrogênio, como o etanol. Varesche (1993) verificou uma remoção de aproximadamente 96% da carga orgânica, em termos de DCO, em reator anaeróbio do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) na presença de 400 mg/L de íons sulfato. Para concentração de 1000 mg/L de sulfato foi observada inibição máxima de 40% na produção de metano e de 16,5% na eficiência de remoção da carga orgânica. A inibição parcial da atividade metanogênica observada para a última concentração foi atribuída às características do lodo, adaptado a elevadas concentrações de sulfato e sulfeto produzidos durante o processo (Varesche, 1993).

A partir dos resultados acima referenciados observa-se que o processo de digestão anaeróbia pode ser utilizado no tratamento de águas residuais contendo diferentes concentrações de sulfato. Para tanto se deve inicialmente conhecer as características do efluente a ser tratado e posteriormente selecionar o reator mais adequado conhecendo a princípio o lodo anaeróbio que será utilizado como inóculo.

3.1.3 Reatores anaeróbios

Os reatores biológicos costumam ser divididos em dois grupos distintos, ou seja, os reatores de biomassa em suspensão e os reatores de biomassa fixa a um suporte inerte. Entretanto, uma divisão bastante interessante, apresentando três gerações de reatores e mostrando sua evolução ao longo dos anos, foi proposta por Noyola (1993) (Tabela 4).

Tabela 4 - Gerações de Reatores Anaeróbios

Reatores de 1ª geração	Reatores de 2ª geração	Reatores de 3ª geração
-Fossa Mouras -Tanque Séptico -Tanque Imhoff -Lagoa Anaeróbia -Reator Convencional -Reator Anaeróbio de Contato	-Filtro Anaeróbio -Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Leito de Lodo (UASB)	-Reator Anaeróbio de Leito Expandido -Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

3.1.3.1 Reatores de primeira geração

Os reatores classificados como de primeira geração são aqueles em que a biomassa encontra-se em suspensão. Neste caso, o tempo de retenção celular é igual ao tempo de retenção hidráulico, repercutindo este fato diretamente no tamanho dos reatores quando se necessita tratar grandes volumes de efluentes.

Fossa Mouras

M. Louis Mouras desenvolveu por volta de 1860, na França, um tanque fechado (Figura 4 a) chamado de “Mouras Automatic Scavenger” capaz de liquefazer a matéria orgânica presente nas águas residuais de uma residência. O referido tanque foi patenteado em 1881 e ao autor foi creditada a solução de um dos grandes problemas da humanidade por um jornal da época (McCarty, 1981).

Tanque Séptico

Em 1895, Donald Cameron construiu na cidade de Exeter (Inglaterra) um tanque (Figura 4 b), similar ao de Mouras, para o tratamento preliminar de 227 m³/dia de um efluente não especificado. Este tanque foi patenteado como tanque séptico e, devido ao sucesso alcançado, em 1897 o governo de Exeter aprovou o seu emprego no tratamento de todo o esgoto doméstico produzido na cidade. Cameron foi o primeiro a reconhecer o valor do gás produzido durante a decomposição da matéria orgânica e o utilizou para aquecimento e iluminação da cidade (McCarty, 1981).

A principal função do tanque séptico é promover a hidrólise da matéria orgânica e, portanto, eliminar uma grande quantidade dos sólidos presentes. Os gases produzidos arrastam os sólidos em suspensão, gerando uma “nata” na superfície até que os gases sejam liberados, quando, então, voltam a sedimentar-se. Essa contínua flotação e subsequente sedimentação acarretam um arraste de sólidos no efluente do reator (Noyola, 1993). Seu uso está limitado a residências onde não existam sistemas de tratamento de efluentes domésticos.

Tanque Imhoff

Karl Imhoff desenvolveu, em 1905 na Alemanha, um tipo de tanque (Figura 4 c) capaz de produzir um efluente de melhor qualidade, num tempo de retenção hidráulico menor (McCarty, 1981). O tanque pode ser retangular ou circular e está dividido em três partes (câmaras): câmara de digestão de lodos, compartimento de sedimentação e câmara de natas (Noyola, 1993). No entanto, devido à sobreposição das câmaras, o tanque era muito alto. A solução encontrada foi separar a câmara de digestão do compartimento de decantação.

Em 1927, foi realizado o aquecimento da câmara de digestão com o uso do próprio gás metano produzido, aumentando a eficiência do processo e também a popularidade do sistema com dois tanques separados, no tratamento de esgoto doméstico, particularmente nas grandes cidades. Em 1934, na Alemanha, 600.000 pessoas eram servidas por tanques sépticos, 6.500.000 por tanques de dois compartimentos sobrepostos (a maioria Imhoff) e 5.600.000 por um sistema com separação de câmaras (McCarty, 1981).

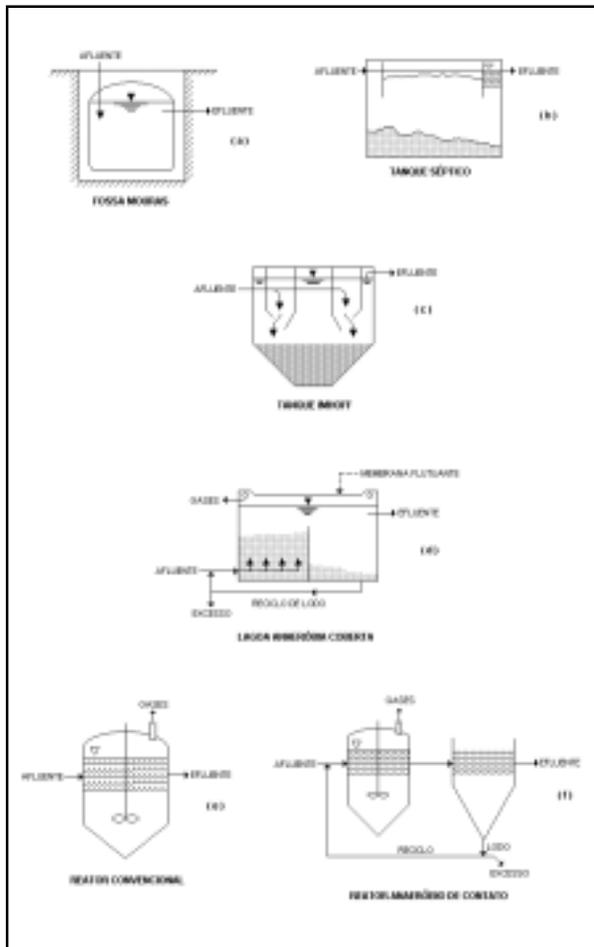


Figura 4 - Reatores anaeróbios de primeira geração.

Lagoa Anaeróbia

São grandes tanques (bacias) onde as condições de anaerobiose foram estabelecidas. Isto pode ser alcançado em lagoas não agitadas e com grande profundidade, quando empregadas para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica. Essas lagoas podem ser de apenas alguns m² ou até vários km² de área, com profundidade de 2,5 a 5 m. A carga orgânica é geralmente elevada na faixa de 280 a 4.500 kg DBO/ha dia. A remoção de DBO encontra-

se na faixa de 50 a 80% para um tempo de retenção de 5 a 50 dias (Eckenfelder, 1970).

As lagoas anaeróbias cobertas geralmente são retangulares, como um grande tanque (Figura 4 d), onde o efluente é introduzido pelo fundo através de um sistema de distribuição, visando aumentar o contato com lodo anaeróbio presente na parte inferior do tanque (Noyola, 1993). A altura do leito de lodo decresce ao longo do comprimento do tanque e conseqüentemente a atividade biológica. O tanque é coberto por uma membrana flutuante que permite manter o aquecimento e coletar o biogás produzido. Este tipo de sistema é adequado para efluentes com níveis elevados de sólidos em suspensão e quantidades significativas de graxas. Os tempos de retenção hidráulico encontram-se na faixa de 6 a 30 dias, para cargas orgânicas de 1 a 2 kg DQO/m³ dia (Noyola, 1993).

Reator Convencional

Nos anos 50, surgiu o digestor anaeróbio convencional (Figura 4 e) com a introdução da agitação na câmara digestora (McCarty, 1981). Dessa forma, solucionou-se o problema da formação de espuma na parte superior do digestor e obteve-se uma maior eficiência no processo, devido ao maior contato das bactérias com o efluente.

Os reatores convencionais podem ser agitados continuamente ou de forma intermitente. A agitação pode ser mecânica ou através da recirculação dos gases produzidos. No reator completamente agitado (CSTR) a biomassa encontra-se uniformemente distribuída por todo o reator e é removida junto com o efluente tratado. A qualidade do efluente produzido é inferior à obtida nas demais configurações, devido principalmente a presença de sólidos em suspensão e partículas de material não biodegradável (Noyola, 1993).

Nos reatores convencionais do tipo CSTR o tempo de retenção celular (TRC) é igual ao tempo de retenção hidráulica (TRH), portanto o menor TRH possível de se utilizar está limitado ao tempo de geração média das bactérias limitantes do processo. Dessa forma evita-se o arraste das bactérias responsáveis pela digestão (*wash-out*). No caso das bactérias limitantes serem as

metanobactérias, o menor TRH deverá ser de cerca de 10 horas (Souza, 1984).

Os reatores convencionais são adequados para o tratamento de efluentes com altas concentrações de material biodegradável, apresentando uma remoção de DQO na faixa de 80 a 95%. As cargas orgânicas usuais são da ordem de 1 a 10 kg DQO/m³ dia, para um TRH de 20 a 30 dias (Noyola, 1993). Normalmente, os reatores convencionais são de grande capacidade para atender a limitação de que o TRH nunca deverá ser menor que o TRC.

Reator Anaeróbio de Contato

Schroepfer e colaboradores (McCarty, 1981) desenvolveram, em 1955, o digestor anaeróbio de contato (Figura 4 f) para o tratamento de águas residuais de frigoríficos. Esse efluente, normalmente mais diluído que o esgoto municipal, requeria elevados TRH para o seu tratamento. Baseando-se no processo de lodos ativados, esses pesquisadores introduziram um tanque de sedimentação para coletar o efluente do digestor, visando recircular o lodo decantado. Dessa forma foi possível reduzir o TRH de 20 dias para menos que 1 dia.

As dificuldades no emprego desse tipo de reator estão relacionadas à difícil separação dos sólidos devido à presença de bolhas de gás aderidas, à geração de gás no sedimentador e à presença de partículas sólidas altamente desagregadas. Uma melhor performance na separação dos sólidos pode ser obtida com o emprego de um separador de lamelas ou com a desgaseificação do lodo através de vácuo, ou ainda por adição de floculantes para favorecer a formação de flocos (Armenante, 1993).

A eficiência de tratamento é geralmente elevada, podendo chegar a 95% de redução da DQO. As cargas orgânicas usuais são de 0,5 a 10 kg DQO/m³ dia, para TRH de 0,5 a 5 dias (Noyola, 1993).

3.1.3.2 Reatores de segunda geração

São aqueles em que os microrganismos encontram-se retidos dentro do reator devido à presença de um suporte ou

então pela sua capacidade de sedimentação. Nestes tipos de reatores o TRH empregado pode ser bem menor que o TRC.

Filtro Anaeróbio

Em 1969, Young e McCarty (Noyola, 1993) descreveram o primeiro reator anaeróbio de leito fixo denominado de filtro anaeróbio (Figura 5). Esse reator é recheado por um suporte inerte através do qual percola o efluente. O suporte permite a adesão dos microrganismos e, dessa forma, aumentar a permanência da biomassa no reator, independentemente do TRH empregado. O filtro geralmente funciona totalmente inundado e pode ser de fluxo ascendente ou descendente.

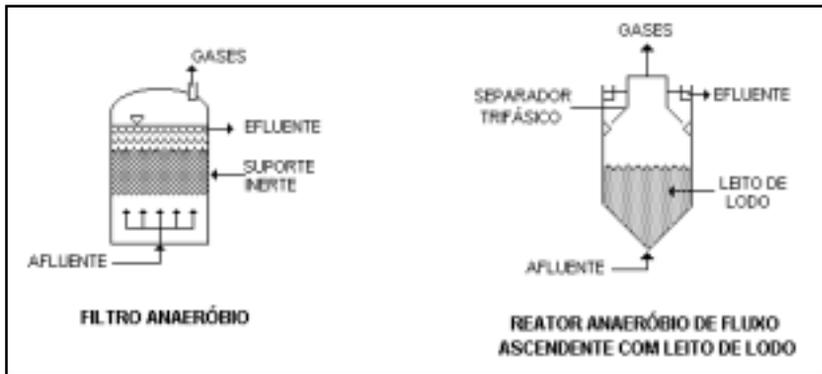


Figura 5 - Reatores anaeróbios de segunda geração.

No filtro anaeróbio a biomassa não se encontra totalmente aderida ao suporte, parte dela está sedimentada nos interstícios formados entre os suportes. Essa biomassa não aderida contribui consideravelmente para remoção dos contaminantes, portanto, as velocidades de fluxo devem ser reduzidas para que não ocorra o seu arraste. Young e Dahab (Speece, 1983) determinaram que, nos reatores de fluxo ascendente, mais da metade do lodo biológico ativo não se encontra aderido ao suporte. Já o filtro de fluxo descendente funciona como um verdadeiro reator de leito fixo,

pois os microrganismos encontram-se preferencialmente aderidos ao suporte (Noyola, 1993).

Diferentes suportes podem ser empregados, como rochas, anéis de Raschig e materiais plásticos de vários tipos e formatos (Armenante, 1993). Esse último possui um grande volume de vazios permitindo uma maior acumulação de biomassa.

Os processos de tratamento anaeróbio, empregando reatores de leito fixo, são geralmente utilizados para efluentes de DQO baixa (1.000mg/L) a intermediária (20.000 mg/L). Nesse último caso, recomenda-se o reciclo do efluente para manter a DQO de entrada na faixa de 8.000 a 12.000 mg/L. A nível industrial, os filtros anaeróbios, sejam de fluxo ascendente ou descendente, têm sido empregados para cargas orgânicas de até 16 kg DQO/m³ dia, com TRH entre 12 e 96 horas (Noyola, 1993). Os níveis de remoção de DQO podem chegar a 97%, no caso do tratamento de chorume de um aterro sanitário (Kennedy *et alli.*, 1988).

Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Leito de Lodo (UASB)

No início da década de 70, na Universidade de Wageningen na Holanda, a equipe do professor Gatze Lettinga desenvolveu um reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo ou, como são mais comumente conhecidos, reatores UASB (Upflow Anaerobic SludgeBlanket Reactor) (Figura 5). Esses reatores, por sua simplicidade, têm sido muito utilizados para o tratamento dos mais variados tipos de efluentes.

O reator é constituído basicamente de um tanque onde, na parte superior, localiza-se o separador trifásico (sólido/líquido/gás), que confere ao equipamento elevada capacidade de retenção de sólidos e favorece a saída dos gases. O afluente é injetado pelo fundo do reator, uniformemente, e escoar através do lodo biológico ativo (leito de lodo), onde ocorrem as reações necessárias ao seu tratamento. O efluente tratado deixa o sistema por transbordamento em calhas coletoras distribuídas no topo do reator. Já o gás produzido é encaminhado através das placas defletoras do separador trifásico para a saída no alto do reator.

Este tipo de reator tem sido muito empregado em estações de tratamento de efluentes industriais com cargas orgânicas de até 40 kg DQO/m³ dia e TRH de 3 a 8 horas (Noyola, 1993). A

eficiência de remoção da DQO pode chegar a 95%, dependendo do tipo de efluente.

3.1.3.3 reatores de terceira geração

Nestes tipos de reatores os microrganismos encontram-se aderidos a um suporte que pode ser expandido ou fluidizado. O material normalmente empregado como suporte deve possuir uma grande área superficial para adesão dos microrganismos e manter boas características de sedimentação para assegurar a retenção da biomassa no reator.

Reator Anaeróbico de Leito Expandido

Nos anos 70, Jewell (1987) desenvolveu um novo tipo de reator biológico (Figura 6) capaz de reter a biomassa ativa. Neste sistema, os microrganismos encontram-se aderidos a um suporte inerte de baixo peso específico, tal como areia, antracito ou um material plástico. O suporte recoberto pela biomassa, em forma de uma película, é expandido pelas altas velocidades ascendentes empregadas, devido à elevada taxa de recirculação da solução. Nesse caso, o grau de expansão pode chegar até a 40% do leito sedimentado.

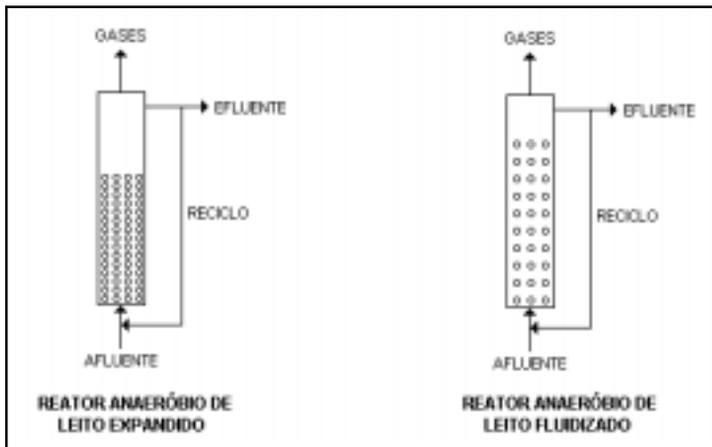


Figura 6 - Reatores anaeróbios de terceira geração.

Jewell (1987) verificou que a eficiência de remoção da DBO, no tratamento de esgoto sanitário, pode chegar a 90% com um TRH de 2 horas.

Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

Os reatores biológicos de leito fluidizado constituem-se numa interessante alternativa devido, principalmente, às elevadas eficiências de remoção da matéria orgânica alcançadas com TRH relativamente baixos. Como consequência, os equipamentos são de pequeno porte e a produção de lodo em excesso é pequena.

Neste tipo de reator (Figura 6), os microrganismos encontram-se aderidos a um suporte inerte de baixo peso específico, tal como no reator de leito expandido. No entanto, o grau de expansão alcançado, pelas altas velocidades ascendentes empregadas, pode chegar a até 300% do leito sedimentado (Noyola, 1993).

Os suportes normalmente empregados são pequenas partículas, com uma grande relação área/volume, como areia, antracito, carvão ativado e diversos tipos de plásticos. Em escala industrial, o suporte mais utilizado é a areia silícea de 0,2 a 0,5 mm de diâmetro e densidade de 2,65. O controle da quantidade da biomassa aderida ao suporte é extremamente difícil, podendo ocorrer o arraste hidráulico (*wash-out*), principalmente no caso do suporte ser de diâmetro muito pequeno. Para evitar o *wash-out* têm-se desenvolvido reatores com um sistema de separação trifásico (sólido/líquido/gás) similar ao empregado no UASB (Noyola, 1993).

O reator de leito fluidizado opera com altas concentrações de biomassa (40 g/L), velocidade de líquido superficial na faixa de 10 a 30 m/h e carga orgânica na faixa de 20 a 27 kg DQO/m³ dia (Armenante, 1993). A eficiência de remoção de DQO apresenta-se na faixa de 80 a 87% (Speece, 1983).

3.2 Reator anaeróbio de fluxo ascendente e fluxo de lodo

3.2.1 Características básicas

A digestão anaeróbia em reator do tipo UASB tem apresentado uma eficiência de remoção de matéria orgânica elevada no tratamento de despejos líquidos devido à elevada capacidade de retenção celular e à elevada atividade biológica do lodo granular presente no reator. Os despejos passíveis de serem tratados por este sistema vão desde os mais diluídos, como os das indústrias de panificação e o esgoto sanitário, aos mais concentrados, como os das destilarias de álcool entre outros.

Como citado anteriormente, o reator anaeróbio de fluxo ascendente com leito de lodo (UASB) é constituído basicamente de um tanque, cilíndrico ou retangular, vertical, contendo na parte superior um sistema separador trifásico sólido/líquido/gás. O despejo a ser tratado é alimentado no fundo do reator através de um sistema de distribuição uniforme e ao percorrer o leito de lodo ativo entra em contato com as bactérias anaeróbias presentes, que estabilizam a matéria orgânica disponível e produzem uma mistura gasosa constituída principalmente por dióxido de carbono e metano. Ao atingir o separador trifásico este biogás é então encaminhado através das placas defletoras ao sistema de acúmulo e coleta de gases. O líquido oriundo do leito de lodo, contendo partículas em suspensão e algumas vezes lodo disperso, escoo através das aberturas entre as placas defletoras do separador trifásico. Essas placas são inclinadas de tal maneira que permitam a decantação dos sólidos em suspensão que retornam, assim, ao leito de lodo, contribuindo para o seu enriquecimento e aumentando também o tempo de retenção celular no reator. O efluente tratado deixa o reator por transbordamento em calhas coletoras distribuídas uniformemente no topo.

O reator UASB opera como um reator de fluxo tubular, tipo *plug flow*, para o líquido, devido aos altos tempos de retenção hidráulica empregados, e como um reator de mistura completa para os sólidos devido a agitação causada pelo desprendimento do biogás produzido (Bailey *et alli*, 1994).

As condições básicas (Lettinga *et alli*, 1980) que devem ser empregadas em um reator do tipo UASB, para que este apresente alta capacidade de tratamento e elevada eficiência, são:

1 - Separação efetiva entre o biogás, o efluente tratado e o lodo;

2 - O lodo anaeróbio deve apresentar boa decantabilidade e deve desenvolver, e se manter, preferencialmente sob a forma granular;

3 - A alimentação do sistema deve ser feita, sempre que possível, pelo fundo do reator; de forma a proporcionar um melhor contato entre o despejo e o lodo anaeróbio ativo;

4 - O arraste de partículas de lodo (grânulos) deve ser minimizado criando-se condições nas placas defletoras para que essas partículas floculem, decantem e/ou fiquem retidas em um leito de lodo secundário que se cria na superfície das placas.

Levando-se em consideração a experiência adquirida ao longo desses 20 anos de estudo do reator do tipo UASB e baseando-se em alguns critérios já definidos anteriormente (Lettinga *et alli*, 1980; Lettinga *et alli*, 1984; Vieira e Garcia, 1992; Noyola, 1993), algumas recomendações para o projeto e operação do reator são citadas a seguir.

Carga Orgânica Mássica

A carga orgânica mássica (CO_x) é definida como sendo a massa de substrato (Kg DQO) que é alimentada ao reator por unidade de biomassa (Kg SSV) por unidade de tempo (dia). A carga orgânica mássica máxima, normalmente empregada no projeto de reatores do tipo UASB, é de 1 Kg DQO/Kg SSV.dia, a 35°C, sendo que, de forma geral, estes reatores operam com carga orgânica mássica da ordem de 0,5 Kg DQO/Kg SSV.dia (Noyola, 1993).

No cálculo da carga orgânica mássica emprega-se a equação 1 a seguir:

$$CO_x = \frac{Q \cdot S_o}{X_r \cdot V} \quad (\text{Kg DQO/Kg SSV.dia}) \quad (1)$$

V - Volume do reator (m^3)

Q - Vazão de alimentação do reator (m^3/dia)

So - Concentração de matéria orgânica na alimentação do reator ($Kg\ DQO/m^3$)

Xr - Concentração de biomassa no interior do reator ($Kg\ SSV/m^3$)

Como em termos práticos é extremamente difícil se determinar a concentração exata de biomassa no interior do reator UASB, a carga orgânica mássica não é comumente empregada.

Carga Orgânica Volumétrica

A carga orgânica volumétrica (CO_v) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica ($Kg\ DQO$) que é alimentada por unidade de volume do reator (m^3) por unidade de tempo (dia). Este é o parâmetro mais utilizado no projeto de reatores do tipo UASB apesar de não relacionar a concentração de biomassa responsável pela degradação da matéria orgânica (SSV).

A faixa de valores de carga orgânica volumétrica empregada é muito ampla como pode ser observado na Tabela 5, sendo o máximo recomendado de 15 a 20 $Kg\ DQO/m^3.dia$ (Noyola, 1993).

Tabela 5 - Valores típicos de carga orgânica volumétrica e volume do reator para alguns efluentes industriais

Tipo de indústria	Carga orgânica volumétrica ($Kg\ DQO/m^3.dia$)	Volume do reator (m^3)
Destilaria de álcool	15	1500
Destilaria de álcool	18,5	4600
Cerveja/Refrigerantes	8	800
Cerveja	9,95	2000
Leveduras	11	2000
Refrigerantes	2,5	250
Doces e Balas	7,2	250
Sucos cítricos	4	10
Sucos cítricos	12	4000
Esgoto doméstico	2	50

A carga orgânica volumétrica pode ser calculada segundo a equação 2 a seguir:

$$CO_v = \frac{Q.S_o}{V} \quad (\text{Kg DQO/m}^3.\text{dia}) \quad (2)$$

V - Volume do reator (m^3)

Q - Vazão de alimentação do reator (m^3/dia)

So - Concentração de matéria orgânica na alimentação do reator (Kg DQO/m^3)

TRH - Tempo de Retenção Hidráulica (dia)

Outra forma bastante empregada para o cálculo da carga orgânica volumétrica é a que relaciona a concentração de matéria orgânica presente na alimentação do sistema (So) com o tempo de retenção hidráulica (TRH), conforme a equação 3 a seguir:

$$CO_v = \frac{So}{TRH} \quad (\text{Kg DQO/m}^3.\text{dia}) \quad (3)$$

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é definido como o tempo que o despejo permanece no interior do reator e pode ser calculado segundo a equação 4.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (\text{h}) \quad (4)$$

V - Volume do reator (m^3)

Q - Vazão de alimentação do reator (m^3/h)

O tempo de retenção hidráulica é empregado como principal parâmetro no projeto de reatores do tipo UASB utilizados no tratamento de despejos com baixa concentração de matéria orgânica. Nestes casos o TRH não deve ser inferior a 5 horas (Noyola, 1993).

Velocidade de Fluxo Ascendente

A distribuição da alimentação e a produção de gás devem ser capazes de permitir uma boa condição de agitação no leito de lodo, de forma que ocorra um contato adequado entre o substrato e a biomassa ativa e, também, o favorecimento da granulação das partículas de lodo. No caso do tratamento de despejos diluídos ($DQO < 1000 \text{mg/L}$), como, por exemplo, o esgoto sanitário, ocorre baixa produção de biogás. A velocidade de fluxo ascendente passa então a desempenhar papel importante na manutenção da agitação no corpo do reator e passa também a ser o parâmetro limitante do projeto deste. Recomenda-se manter uma velocidade de fluxo ascendente inferior a 1 m/h quando o leito de lodo se encontra sob a forma floculenta e inferior a 3 m/h quando o lodo se apresenta sob a forma granular (Noyola, 1993). Deve-se evitar a utilização de velocidades de fluxo ascendente muito elevadas de modo a prevenir o arraste excessivo de partículas do lodo (Vieira e Garcia, 1992).

A velocidade de fluxo ascendente é calculada da seguinte forma:

$$\text{Velocidade de Fluxo Ascendente} = \text{Carga superficial} = \frac{H}{\text{TRH}} \text{ (m/h)} \quad (5)$$

H - Altura do reator UASB (m)

TRH - Tempo de retenção hidráulica (h)

Altura do Reator

No tratamento de despejos diluídos ($DQO < 1000 \text{mg/L}$) recomenda-se altura de reator da ordem de 3 a 5 m; para concentrações orgânicas acima de 1000 mg DQO/L a faixa de altura recomendada é de 5 a 6 m, resultando assim em uma menor área ocupada pelo equipamento e menor custo com o sistema de distribuição da alimentação (Noyola, 1993).

Sistema de Distribuição da Alimentação

O sistema de distribuição da alimentação, localizado no fundo do reator UASB, deve ser o mais uniforme possível de forma a

prevenir a formação de áreas de estagnação e de gradientes de concentração de matéria orgânica.

Para o tratamento de despejos com alta concentração de matéria orgânica o próprio biogás formado é suficiente para a manutenção das condições de agitação no interior do reator, evitando dessa forma a formação de áreas de estagnação. Neste caso recomenda-se a instalação de 1 ponto de alimentação para cada 7 a 10 m² de área superficial (Barbosa, 1988).

No caso de despejos com baixa concentração de matéria orgânica é necessário que ocorra uma distribuição homogênea da corrente de alimentação, pois o biogás formado não é suficiente para a manutenção das condições de agitação no interior do reator. Deve-se, portanto, instalar um ponto de alimentação para cada 1 ou 2 m² de área superficial do reator (Barbosa, 1988).

Separador Trifásico Sólido/Líquido/Gás

Um sistema de separação trifásico deve ser instalado na parte superior do reator, independentemente da natureza do despejo a ser tratado e das características do lodo empregado. Os principais objetivos do separador trifásico são:

- 1 - A separação efetiva do biogás formado e do efluente tratado;
- 2 - Evitar ao máximo o possível arraste de flocos ou grânulos de lodo;
- 3 - Proporcionar o retorno das partículas arrastadas ao leito de lodo;
- 4 - Restringir a expansão excessiva do leito de lodo.

O sistema é composto de placas defletoras de gás, projetadas de forma a proporcionar a passagem do gás pela área de decantação e o encaminhamento eficiente deste para a área de acúmulo. Segundo Lettinga (1980), o ângulo de inclinação das placas defletoras do separador interno deve estar entre 50° e 60°; além disso, a abertura de passagem entre as placas deve proporcionar uma velocidade de escoamento do líquido de, no máximo, 2 a 3 m/h, o que permite o retorno do lodo decantado no separador interno à zona de reação.

Visando melhorar a retenção das partículas de lodo dispersas, assim como facilitar o encaminhamento do biogás para a câmara de acúmulo, adaptações específicas no projeto do separador trifásico podem ser realizadas. Lane (1986), por exemplo, utilizou várias placas de 10 cm, inclinadas de 45° e espaçadas entre si de 3 cm no separador trifásico de um reator UASB empregado no tratamento de despejo contendo elevada carga orgânica (50 a 150 g DQO/L). O biogás formado era captado por um coletor cilíndrico localizado acima das placas defletoras que tinha suas bordas imersas no líquido.

Material de Construção

O material normalmente empregado na construção de reatores do tipo UASB retangulares é o concreto armado. No caso de reatores circulares podem ser utilizados metais, fibra de vidro ou material polimérico.

Inoculação e Partida

Antes de se iniciar a plena operação de um reator do tipo UASB deve-se proceder a correta inoculação deste. A inoculação pode ser realizada empregando-se lodo excedente de reatores anaeróbios, lodo de esgoto digerido, esterco animal digerido, esterco bovino fresco, lodos oriundos de tanque séptico ou Imhoff (Lettinga *et alli*, 1980). A quantidade de material inoculante a ser utilizada deve ser baseada na relação ótima de 10 a 20 kg SSV/m³ reator (Lettinga *et alli*, 1980).

Uma outra opção, quando o despejo a ser tratado é constituído de esgoto sanitário, é a passagem deste, durante um certo tempo, pelo corpo do reator. Desta forma ocorre um lento e gradual desenvolvimento do lodo anaeróbio devido à presença no esgoto de bactérias anaeróbias. Este processo, no entanto, é bem mais lento do que o primeiramente citado.

A partida dos bioreatores anaeróbios é normalmente problemática, pois a taxa de crescimento das bactérias anaeróbias é pequena e as reações envolvidas são complexas.

Durante o período inicial de operação do reator o arraste de partículas de lodo deve ser permitido, pois desta forma só ficará retido no reator o lodo com melhores características de

decantabilidade. A seleção contínua das partículas de lodo é reconhecida como sendo a base do processo de granulação. Lodo fino e disperso é arrastado para fora do reator enquanto que partículas mais densas permanecem. Essa seleção será governada tanto pela produção de biogás (dependente da concentração de bactérias ativas presentes no lodo), quanto pela velocidade de fluxo ascendente (carga superficial) empregada (Hulshoff Pol *et alli*, 1983).

Granulação do Lodo Anaeróbio

O processo de granulação do lodo anaeróbio, até bem pouco tempo, era considerado como sendo vital para o sucesso da operação do reator UASB. Vários estudos (Dolfing *et alli*, 1985; Dolfing, 1986; Hulshoff Pol *et alli*, 1983; Morgan *et alli*, 1991) identificaram fatores que influenciam sensivelmente na formação dos grânulos, entre eles citam-se as necessidades nutricionais das bactérias que constituem o lodo anaeróbio (Morgan *et alli*, 1991). Estas necessidades nutricionais ainda não foram completamente elucidadas, porém sabe-se que certos elementos, como, por exemplo, o cálcio, são essenciais para o desenvolvimento dos grânulos. Morgan *et alli* (1991) comenta que quantidades adequadas de N e P são necessárias para que a granulação ocorra, sendo recomendado o emprego de razões de DQO/N abaixo de 70 e de DQO/P abaixo de 350.

A estrutura dos grânulos pode ser melhorada com a produção, pelas bactérias, de polímeros extracelulares. A presença desses biopolímeros, que são constituídos em sua maioria de proteínas, cria uma rede capaz de reter outras bactérias presentes no lodo (Morgan *et alli*, 1991; Dolfing *et alli*, 1985; Dolfing, 1986). Apesar da importância e do reconhecido papel dos polímeros extracelulares na formação dos grânulos, não foram estabelecidas ainda quais as espécies responsáveis por sua formação e as condições nutricionais necessárias para que sua produção seja otimizada.

O exame da estrutura dos grânulos mostra que a ecologia do consórcio microbiano presente no lodo anaeróbio é um fator importante. Lodos onde ocorre grande população de bactérias do gênero *Methanothrix* se apresentam na forma granular, enquanto que em lodos não granulares outros gêneros são dominantes (Hulshoff Pol *et alli*, 1985; Morgan *et alli*, 1991).

Diferentes tipos de lodo se desenvolvem em reatores que tratam diferentes despejos ou que operam sob diferentes condições (Dolfín, 1986). A composição do despejo a ser tratado não é o único fator que determina o tipo de lodo que irá se desenvolver, o lodo inoculado empregado também é de suma importância. Verificou-se que reatores industriais inoculados com lodo granular geralmente desenvolvem, ao longo do tempo, mais lodo granular, porém mesmo quando a granulação não ocorre, um lodo com característica de boa decantabilidade e atividade satisfatória é formado (Dolfín, 1986). Esta verificação desvincula o sucesso operacional do reator UASB à granulação do lodo anaeróbico (Lane, 1986; Dolfing, 1986).

O desenvolvimento da microflora responsável pela formação dos grânulos e o processo de granulação em si não são até hoje completamente compreendidos. Isto é devido principalmente à natureza imprecisa do processo, uma vez que não está definido claramente o ponto exato onde se pode dizer que a granulação iniciou.

3.2.2 Aplicações do reator anaeróbico de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB)

O reator UASB foi originalmente desenvolvido para ser empregado no processo de tratamento de despejos contendo baixas e médias concentrações de matéria orgânica solúvel; no entanto é um erro pensar que esses são os únicos casos em que se aplica. Bons resultados vêm sendo obtidos no tratamento de despejos mais complexos contendo altas concentrações de matéria orgânica, inclusive em temperaturas mais elevadas. O potencial de aplicação do reator UASB para o tratamento da maioria dos despejos líquidos vêm sendo demonstrado em estudos conduzidos a nível laboratorial, em escala piloto e em escala industrial.

Na Tabela 6 estão reunidos alguns dados publicados recentemente (aproximadamente 10 anos) sobre as diversas aplicações do reator UASB.

Tabela 6- Utilizações do Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente Apresentadas na Literatura

Referência	Tipo de Alimentação	Objetivo	Operacionais	Resultados Obtidos
Lettinga et alii (1984)	# Despejo de destilata de rum DOC = 100 - 135 g/L DBO = 20 - 35 g/L [SO ₄ ²⁻] = 3,5 g/L	Remoção de matéria orgânica	# C.O. ₂ = 3,8 Kg DOC/m ³ dia T = 38°C	# η _{bio} = 71 - 85%
	# Despejo da prod. de levedura DOC = 1,5 - 8,5 g/L [SO ₄ ²⁻] = 0,5 - 1,0 g/L		# C.O. ₂ = 15 Kg DOC/m ³ dia T = 30 - 35°C	# η _{bio} = 60 - 80%
	# Despejo de destilata de álcool DBO = 30 - 40 g/L [SO ₄ ²⁻] = 2 - 10 g/L		# C.O. ₂ = 2,6 Kg SSM/m ³ dia T = 38°C	# η _{bio} = 80 - 90% inibição com [SO ₄ ²⁻] > 5g/L
	# Esgoto doméstico DOC _{tot} = 322 - 950 mg/L DOC _{sol} = 235 - 400 mg/L		# C.O. ₂ _{total} = 2 Kg DOC/m ³ dia T = 15 - 20°C V _{reator} = 6 m ³ Lodo fixado	# η _{bio} = 30 - 80%
	# Esgoto bruto DOC = 0,2 - 0,9 g/L Fração dissolv. = 5 - 35%		# C.O. ₂ = 0,7 - 2,7 Kg DOC/m ³ dia V _{reator} = 120 L h = 2 m T = 8 - 20°C	# η _{bio} = 60 - 89% η _{bio} = 54 - 72%

Tabela 6- Utilizações do Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente Apresentadas na Literatura

Referência	Tipo de Alimentação	Objetivo	Características Operacionais	Resultados Obtidos
Laine (1988)	Despejo sintético concentrado DQO = 50 - 150 g/L	Remoção da matéria orgânica e verificação da carga orgânica aplicável ao sistema	C.O. ₂ = 19 g DQO/L.dia T = 30°C Vreator = 26 L Vazão = 4 L/dia TRH = 5,5 dias Lodo granular	Lodo granular : R _{bio} = 85 - 97% Lodo amorfo : R _{bio} = 80% até 11,8 g/L.dia, sem apresentar granulação
Fang et al (1990)	Despejo de indústria de panificação DQO = 2892 mg/L DBO = 1407 mg/L	Obter R _{bio} mín = 90%	C.O. ₂ = 4,9 Kg DQO/m ³ .dia T = 26°C TRH = 13,3 horas Vreator = 1,17 m ³ Lodo granular	R _{bio} = 88% R _{bio} = 92%
Morper e Furst (1991)	Despejo de indústria de eletrodeposição após tratamento químico de precipitação com NaOH DQO = 200 - 406 mg/L [SO ₄ ²⁻] = 200 - 400 mg/L [Cu ²⁺] = 2 - 30 mg/L	Remoção de metais pesados em estágio de polimento biológico	TRH = 12 - 24 horas	após microfiltração DQO = 70 - 140 mg/l [SO ₄ ²⁻] = 120 - 250 mg/L [Cu ²⁺] = 0,1 - 0,5 mg/L

Tabela 6- Utilizações do Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente Apresentadas na Literatura

Referência	Tipo de Alimentação	Objetivo	Características Operacionais	Resultados Obtidos
Viera e Garcia (1992)	Esgoto doméstico DQO _{cr} = 333 mg/L DQO _{sol} = 135 mg/L DBO = 200 mg/L [SO ₄ ²⁻] = 39 mg/L	Remoção de matéria orgânica	Vreator = 120 m ³ TRH = 5 - 15 horas T = 22°C Lodo granular	$\eta_{\text{DQOsol}} = 78\%$ $\eta_{\text{DQOcr}} = 89\%$ $\eta_{\text{DBO}} = 70\%$
Berueita (1992)	Lixivia DQO = 11477 mg/L	Tratamento de lixivas oriundas de aterro sanitário municipal	TRH = 2,4 dias	$\eta_{\text{DQO}} = 88\%$
Scheeren et al ¹⁾ (1992)	Água residual da mina Budelco - Holanda [EIOH] = 670 mg/L [SO ₄ ²⁻] = 1400 mg/L [Zn ²⁺] = 250 mg/L [Ca ²⁺] = 1,10 mg/L [Cu ²⁺] = 2,20 mg/L	Remoção de sulfato e metais pesados por precipitação como sulfetos metálicos	Vreator = 12 m ³ T = 20 - 38°C TRH = 4 - 8 horas Eh = -380 mV	[EIOH] = <1 [SO ₄ ²⁻] = 120 mg/L [Zn ²⁺] = <0,05 mg/L [Cd ²⁺] = <0,001 mg/L [Cu ²⁺] = <0,02 mg/L
Visser et al ¹⁾ (1992)	Despejo sintético DQO = 2 g/L [SO ₄ ²⁻] = 1 - 4 g/L	Descobrir a remoção de sulfato em em efluentes a 55°C e verificar a competição entre as bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato	Vreator = 5,75 L com agitação mecânica T = 55°C TRH = 8 - 9 horas Lodo granular mesofílico	$\eta_{\text{DQO}} = 90 - 95\%$ $\eta_{\text{SO}_4} = 40 - 75\%$
Fang e Chui (1993)	Despejo sintético concentrado composto de leite e sacarose DQO = 12 g/L	Remoção de matéria orgânica	C.O. _v = 180 g/L.dia Vreator = 8,5 L V inicial = 6,5 L TRH = 1,8 horas T = 37°C	$\eta_{\text{DQOsol}} = 94 - 98\%$ $\eta_{\text{DQOcr}} = 75 - 90\%$

C.O._v - Carga Orgânica

¹⁾ - Eficiência de Remoção

TRH - Tempo de Retenção Hidráulica