



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DANIEL DAVID DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS POR SULFETO QUÍMICO E BIOGÊNICO

FORTALEZA
2013

DANIEL DAVID DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS
POR SULFETO QUÍMICO E BIOGÊNICO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientador: Dr. Alexandre Colzi Lopes.

FORTALEZA
2013

DANIEL DAVID DE LIMA

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS
POR SULFETO QUÍMICO E BIOGÊNICO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientador: Dr. Alexandre Colzi Lopes.

Aprovada em: 27/08/2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Alexandre Colzi Lopes (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Aos meus pais, à minha irmã e a todos os meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer sempre presente em minha vida, dando-me força e paciência nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Ari e Iolanda, pelo amor, carinho, cuidado, suporte e apoio incondicional que me deram ao longo de toda a vida.

À minha irmã, Daniare, pelo companheirismo e cumplicidade.

Ao professor Dr. André Bezerra dos Santos, pela confiança, paciência, por todo o conhecimento transmitido e pela orientação ímpar, além da grande amizade.

Ao Dr. Alexandre Colzi Lopes, pelo comprometimento, participação incansável, orientação e por todos os ensinamentos valiosos.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e ao Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque por aceitarem participar da banca examinadora, pelo tempo concedido e pelos valiosos ensinamentos e sugestões.

Aos nobres amigos, Alexandre e Paulo Igor, pela valiosa ajuda, contribuição, ensinamentos e amizade, toda a minha admiração.

Aos companheiros de laboratório Amanda, Anna Patrícia, Antônio, Cristina, Elisa, Fernando Pedro, Germana, Gilmar, Ivna, Jamile, José Pedro, Márcia, Marcos Erick, Mayara, Patrícia, Raquel, Riam e Ricardo por toda a ajuda e apoio.

Aos meus grandes amigos e companheiros pra todas as horas Adriano, Danielle, Diassis, Diego, Edelmar, Evellyn, Filipi Xavier, Felipe Coxas, Igor, João Felipe, Régis e Robério, pelos bons momentos compartilhados.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental por todo o conhecimento transmitido.

Às indústrias Adriana Joias, Edivaldo Joias, Criativa Joias e SW Folheados, por permitir a coleta dos efluentes utilizados para a caracterização.

Ao Laboratório de Análises Traços (LAT) da Universidade Federal do Ceará, na pessoa do professor Dr. Ronaldo Nascimento, e à Natan e ao André Gadelha pelo apoio e por viabilizarem a análise de metais.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado e à FUNCAP (processo nº 059.01.00/10 e SPU 10582730-4) pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, meu muito obrigado!

“O homem é absurdo por aquilo que busca e grande por aquilo que encontra.” (Paul Valéry)

RESUMO

O presente estudo teve o objetivo de avaliar a remoção de metais pesados em efluentes industriais pelo uso de sulfeto químico e biogênico. Inicialmente, foi operado, sob condições mesofílicas (27 ± 2 °C), um reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente ($V_{\text{útil}} = 2,7$ L; TDH = 24 h) suplementado com sulfato (em relações DQO/SO₄²⁻ de aproximadamente 10 e 5) para a produção de sulfeto biogênico. Posteriormente, o efluente das indústrias de folheação de joias da cidade de Juazeiro do Norte, Ceará, foi caracterizado para verificar os principais metais contidos e suas faixas de concentrações, além de outros constituintes. Em seguida, analisou-se a aplicação de planejamento experimental multivariado cujos fatores estudados foram concentração de metal (20, 80 e 140 mg/L), concentração de sulfeto (20, 40 e 60 mg/L) e tempo de reação (1, 5 e 9 min), no processo de remoção dos metais cobre, zinco e níquel, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes. Finalmente, foi verificada em experimentos univariacionais a influência das condições operacionais tempo de reação (15 e 30 min), razão molar metal/sulfeto (0,5; 0,7; 1; 1,6; 1,75 e 2) e fonte de sulfeto (químico e biogênico) na eficiência de remoção dos metais pesados analisados. Após a caracterização do efluente das indústrias de folheação de joias constatou-se que os metais majoritários foram cobre, níquel e zinco. O reator sulfetogênico apresentou operação estável para as relações DQO/SO₄²⁻ estudadas, com remoção de DQO superior a 70% e redução de sulfato acima de 90%. A partir do planejamento experimental multivariado, observou-se que o fator mais significativo foi a concentração de metal para todos os casos, sendo que, para o cobre, a concentração de sulfeto não teve efeito significativo na presença de macro e micronutrientes. Por sua vez, para o níquel, constatou-se que todos os fatores exercem influência sobre a eficiência de remoção. Já para o zinco, o tempo não teve influência significativa na ausência de macro e micronutrientes, enquanto que na presença dos mesmos tal variável apresentou significância. Em seguida, nos experimentos univariacionais verificou-se que o tempo de reação não influenciou a remoção de metais estudados. A fonte de sulfeto apresentou efeitos diversos assim como a relação molar metal/sulfeto. Por exemplo, com o cobre, em razões molares metal/sulfeto menores que 1,6, foram obtidas as maiores diferenças na eficiência de remoção chegando até 70%. Já para o zinco, só foram observadas algumas diferenças para razões molares acima de 1,6. Finalmente, para o níquel, alguma diferença só foi verificada para razões de até 1.

Palavras-chave: sulfeto biogênico; remoção de metal; metais pesados.

ABSTRACT

The present study aimed to assess heavy metals removal from industrial effluents by using chemical and biogenic sulfide. Initially, an upflow anaerobic sludge blanket reactor (working volume = 2.7 L, HRT = 24 h), supplemented with sulfate (COD/SO₄²⁻ ratio of approximately 10 and 5), was operated under mesophilic conditions (27 ± 2 °C) for biogenic sulfide production. Subsequently, the effluent of jewelry plating industries from the city of Juazeiro do Norte, Ceará, was characterized in order to verify the major metals and their concentration ranges, as well as other constituents. Then, the application of a multivariate experimental design, whose factors were metal concentration (20, 80 and 140 mg/L), sulfide concentration (20, 40 and 60 mg/L) and reaction time (1, 5 and 9 min), in the process of copper, zinc and nickel removal, both in the presence and absence of macro and micronutrients, was analyzed. Finally, in univariate experiments, the influence of the operating conditions, such as reaction time (15 and 30 min), metal/sulfide molar ratio (0.5, 0.7, 1, 1.6, 1.75 and 2) and sulfide source (chemical and biogenic), on the removal efficiency of the tested heavy metals was verified. After the characterization of the jewelry plating industries effluent, it was found that the majority metals were copper, nickel and zinc. The sulfidogenic reactor showed stable operation for the COD/SO₄²⁻ ratios studied, with COD removal higher than 70% and sulfate reduction above 90%. From the multivariate experimental design, the most significant factor was metal concentration in all cases. For copper, sulfide concentration had no significant effect in the presence of macro and micronutrients. However, for nickel, all the factors have an influence on removal efficiency. And, for zinc, the time had no significant influence in the absence of macro and micronutrients, whereas, in their presence, that variable was significant. From the response surface contour plot, the optimum point, in terms of removal efficiency, obtained for nickel in the presence and absence of macro and micronutrients was [Ni²⁺] = 140 mg/L, [S²⁻] = 60 mg/L and t = 1 min. Subsequently, in the univariate experiments, it was found that the reaction time did not affect the removal of metals studied. The sulfide source had different effects as well as the metal/sulfide molar ratio. For example, for copper, at metal/sulfide molar ratios lower than 1.6, the greatest differences in removal efficiency were obtained, which reached up to 70%. However, for zinc, some differences were only observed at molar ratios above 1.6. Finally, for nickel, differences were observed for molar ratios below 1.

Keywords: biogenic sulfide; metal removal; heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Solubilidade de diversos hidróxidos metálicos em função do pH	30
Figura 3.2 – Solubilidade de diversos sulfetos metálicos em função do pH.....	32
Figura 3.3 – Distribuição percentual das espécies de sulfeto em função do pH.....	34
Figura 3.4 – Alguns caminhos do fluxo para a precipitação de metais com sulfeto biogênico	41
Figura 4.1 – Tanque de estocagem dos efluentes provenientes dos banhos galvanoplásticos .	43
Figura 4.2 – Tanque de contato para adição de NaOH ao efluente galvanoplástico.....	44
Figura 4.3 – Lodo residual colocado para secagem ao sol	44
Figura 4.4 – Equipamento utilizado na realização do teste de AME	48
Figura 4.5 – Transmissor de pressão utilizado no teste de AME	48
Figura 4.6 – Cromatógrafo GC-TCD utilizado para a determinação e quantificação do metano e gás carbônico no biogás	49
Figura 4.7 – Desenho esquemático do reator anaeróbio utilizado durante o experimento em fluxo contínuo.....	52
Figura 4.8 – Sistema de acondicionamento do afluente (refrigerador + reservatório).....	52
Figura 4.9 – Bomba utilizada na alimentação do reator anaeróbio	53
Figura 4.10 - Recipiente usado no deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás	53
Figura 4.11 – Quadro elétrico para contagem dos pulsos gerados pelo deslocamento do líquido gerado pela produção de biogás	54
Figura 4.12 – Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH ₃ e H ₂ S.....	55
Figura 5.1 – DQO afluente e efluente e eficiência de remoção.....	64
Figura 5.2 – SO ₄ ²⁻ afluente e efluente e eficiência de redução de sulfato	65
Figura 5.3 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o cobre na ausência de macro e micronutrientes	70
Figura 5.4 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o cobre na presença de macro e micronutrientes	70
Figura 5.5 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o zinco na ausência de macro e micronutrientes	71
Figura 5.6 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o zinco na presença de macro e micronutrientes	72
Figura 5.7 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o níquel na ausência de	

macro e micronutrientes	73
Figura 5.8 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o níquel na presença de macro e micronutrientes	73
Figura 5.9 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do cobre na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min)	74
Figura 5.10 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do cobre na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de concentração de S^{2-} (20 mg/L)...	74
Figura 5.11 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do níquel na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min)	75
Figura 5.12 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do níquel na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min)	76
Figura 5.13 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do zinco na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min)	76
Figura 5.14 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do zinco na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min)	77
Figura 5.15 – Eficiências de remoção de cobre em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min	80
Figura 5.16 – Eficiências de remoção de zinco em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min	80
Figura 5.17 – Eficiências de remoção de níquel em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min	81
Figura 5.18 – Distribuição das espécies de sulfeto em função do pH	83
Figura 5.19 – pH final em função da razão molar para o cobre em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min	85
Figura 5.20 – pH final em função da razão molar para o cobre em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.....	85
Figura 5.21 – pH final em função da razão molar para o zinco em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min	86
Figura 5.22 – pH final em função da razão molar para o zinco em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.....	86
Figura 5.23 – pH final em função da razão molar para o níquel em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min	87
Figura 5.24 – pH final em função da razão molar para o níquel em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição média de efluentes de indústrias de Galvanoplastia	17
Tabela 3.2 – Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias galvanoplásticas e suas aplicações	19
Tabela 3.3 – Solubilidades teóricas de hidróxidos, sulfetos e carbonatos de alguns metais em água (25 °C).....	34
Tabela 3.4 – Estudos em escala de bancada ou escala piloto da tecnologia de redução de sulfato para a remoção de metais	40
Tabela 4.1 – Parâmetros analisados na caracterização dos efluentes	45
Tabela 4.2 – Concentrações dos reagentes na solução de macronutrientes.....	47
Tabela 4.3 – Concentrações dos reagentes na solução de micronutrientes	47
Tabela 4.4 – Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas na análise do biogás no teste de AME	49
Tabela 4.5 – Duração das fases e parâmetros operacionais do reator	55
Tabela 4.6 – Parâmetros monitorados durante a operação dos reatores e os métodos analíticos utilizados	56
Tabela 4.7 – Valores utilizados no planejamento fatorial para avaliação das eficiências de remoção na ausência e na presença de macro e micro nutrientes.....	57
Tabela 4.8 – Condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica (EAA)	58
Tabela 4.9 – Concentrações molares e mássicas das soluções utilizadas nos experimentos de precipitação de metais por sulfeto químico e biogênico.....	60
Tabela 5.1 – Caracterização dos efluentes de algumas indústrias de galvanoplastia.....	61
Tabela 5.2 – Desempenho operacional do reator em termos de remoção de DQO, redução de sulfato e produção de metano	63
Tabela 5.3 – Matriz para o planejamento fatorial (2^3), com três pontos centrais, e eficiências de remoção obtidas, na ausência e presença de macro e micronutrientes, para os metais estudados.....	69
Tabela 5.4 – Eficiências de remoção nos efluentes com sulfeto químico e biogênico para os tempos de 15 e 30 min.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	A indústria de galvanoplastia e o meio ambiente	17
3.2	Metais pesados	19
3.2.1	<i>Zinco</i>	21
3.2.2	<i>Níquel</i>	22
3.2.3	<i>Cobre</i>	22
3.3	Métodos convencionais para remoção de metais pesados	23
3.3.1	<i>Tratamentos físico-químicos</i>	24
3.3.1.1	<i>Troca iônica</i>	24
3.3.1.2	<i>Adsorção</i>	25
3.3.1.3	<i>Filtração por membrana</i>	26
3.3.1.4	<i>Coagulação e Floculação</i>	29
3.3.1.5	<i>Precipitação química</i>	29
3.3.2	<i>Tratamentos biológicos</i>	35
3.3.2.1	<i>Introdução</i>	35
3.3.2.2	<i>Remoção de metais em sistemas de alta taxa</i>	36
a)	<i>Doadores de elétrons</i>	36
b)	<i>Precipitação por sulfeto biológico ou biogênico em sistemas de fluxo contínuo</i>	37
3.3.2.3	<i>Remoção de metais por biossorção</i>	41
4	MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1	Caracterização do efluente galvanoplástico	43
4.2	Experimentos em Fluxo Contínuo em reator anaeróbio operado para produção de sulfeto biogênico	45
4.2.1	<i>Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)</i>	46
4.2.2	<i>Inóculo</i>	50
4.2.3	<i>Efluente sintético</i>	50
4.2.4	<i>Confecção do reator e operação</i>	51
4.2.5	<i>Análises</i>	56

4.3	Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes	57
4.4	Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico e biogênico	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Caracterização do efluente galvanoplástico	61
5.2	Experimentos em Fluxo Contínuo	61
5.2.1	<i>Avaliação do teste de AME</i>	62
5.2.2	<i>Desempenho do reator anaeróbio produtor do sulfeto biogênico</i>	62
5.3	Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes	67
5.4	Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico e biogênico	77
6	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Desde a Antiguidade a humanidade vem promovendo alterações no ambiente em que vive. O crescimento desordenado está diretamente associado ao crescimento industrial e ao desenvolvimento econômico. Essa crescente industrialização, acompanhada do uso de metais pesados nos processos industriais nas últimas décadas, resultou num aumento da contaminação do meio ambiente, principalmente na contaminação de águas superficiais, pelo lançamento de efluentes com níveis elevados desses elementos (RIANI, 2008).

As principais atividades geradoras de efluentes contaminados com metais pesados estão nas indústrias de fundição, instalações de metalização, mineração, fertilizantes, curtumes, manufatura de baterias, papel, pesticidas, acabamento de superfícies (galvanoplastia), entre outras. As indústrias de curtume, por exemplo, produzem efluentes com alta carga orgânica e cromo total. As indústrias de drenagem ácida de minas, por sua vez, apresentam efluentes com pH reduzido, e elevados níveis de sulfato e metais (JIMENEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2009).

A galvanoplastia é um tratamento de superfície que consiste em depositar um metal sobre outro, através da redução química ou eletrolítica. Ela constitui um setor industrial de grande relevância na questão ambiental, por ser um grande consumidor de água nos banhos eletrolíticos e químicos, e gerador de lodos que demandam uma grande preocupação ambiental e custos com o tratamento e destino. Segundo uma estimativa de mercado, o setor computa gastos com gerenciamento ambiental equivalente a 6% do seu custo total de produção (FURTADO, 2003).

As atividades de galvanoplastia geram quantidades significativas de efluentes líquidos com elevada carga tóxica, constituída de vários metais (cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, entre outros), cianetos oriundos dos banhos de eletrodeposição e tanques de lavagem, sendo estes últimos processos os principais responsáveis pelo elevado consumo de água nessas indústrias (RIANI, 2008). Ainda é característica dos referidos efluentes elevadas concentrações de ânions, tais como cloreto, sulfato, nitrato e cianeto (SILVA, 2012).

A contaminação da água por metais pesados tóxicos atraiu grande atenção por causa de seus efeitos negativos sobre o meio ambiente e à saúde humana. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a acumular-se em organismos vivos, e muitos desses íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, mesmo em baixas concentrações (PENG; TIAN, 2010; BADRUDDOZA *et al.*, 2013).

As indústrias do setor galvanoplástico utilizam processos físico-químicos operando em batelada para o tratamento de seus efluentes líquidos industriais, promovendo uma subsequente geração de grande quantidade de lodo tóxico. Em virtude do alto custo associado ao transporte, tratamento e disposição final deste resíduo, da falta de espaço físico nas instalações industriais para armazenamento, bem como da ausência de informações técnicas por parte dos industriais e seus funcionários, o gerenciamento destes lodos representa um grave problema ambiental (SIMAS, 2007).

Um grande esforço tem sido dedicado à remoção eficaz de íons metálicos de matrizes ambientais. Várias técnicas de tratamento para a remoção de metais tóxicos como a precipitação química, a troca iônica, a adsorção, a extração com solvente, o tratamento eletroquímico, a osmose inversa e aplicação de materiais biológicos têm sido propostas para efluentes da indústria galvanoplástica (GUPTA *et al.*, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; SOUSA *et al.*, 2009). Alguns destes processos, porém, apresentam custos elevados de implantação e operação, enquanto outros simplesmente empregam agentes químicos que podem contribuir para a transformação de um poluente em outro (COSTA JUNIOR, 2007).

A precipitação com hidróxido é o método mais largamente utilizado, principalmente pela simplicidade do controle do processo e pelo baixo custo dos reagentes (cal, calcário e soda cáustica). Entretanto, esse método ainda é considerado oneroso devido aos altos investimentos necessários para o desague e disposição final do lodo produzido (LEWIS, 2010). Adicionalmente, para muitas indústrias de pequeno porte, não se tem conhecimento do destino final do lodo metálico coletado, muitos sendo descartados clandestinamente em corpos de água ou terrenos baldios, o que causa sérios problemas ambientais e de saúde pública. É importante destacar que vários desses íons de metais presentes no lodo podem ser lixiviados quando as condições de pH são diminuídas, aumentando ainda mais o risco de contaminação.

Por outro lado, a tecnologia baseada na precipitação com sulfeto oferece algumas vantagens fundamentais em relação à precipitação por hidróxido, como menores concentrações efluentes, menor interferência de agentes quelantes, possibilidade de remoção seletiva de metais e produção de lodo com melhor sedimentabilidade. Porém, os sulfetos químicos, como Na_2S , NaHS , CaS , FeS e H_2S , são relativamente caros. Além disso, os perigos envolvidos no transporte, no manuseio e armazenamento desses insumos em grandes volumes requerem custos adicionais para medidas de segurança. Contudo, essas desvantagens podem ser superadas pela produção biogênica de sulfeto, o qual pode ser gerado

anaerobiamente a partir de várias fontes de enxofre, como sulfato, sulfito, tiosulfato e enxofre elementar, pela ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) (WEIJMA *et al.*, 2006).

A cidade de Juazeiro do Norte, localizada no estado do Ceará, conta com mais de 100 indústrias de folheação de joias (registradas e não registradas), sendo que a grande maioria não possui um sistema de tratamento eficiente para seus efluentes, mesmo contendo um efluente com elevadas concentrações de cobre, zinco e níquel (BARROS *et al.*, 2008). Nessas indústrias vem se utilizando normalmente a precipitação química com hidróxidos como método de remoção de metais pesados. Certamente tais indústrias vêm contribuindo na deterioração da qualidade das águas superficiais da região, como as verificadas nos rios Granjeiro e Salgado. Entretanto, pouco se conhece das características físico-químicas desses efluentes, o que demanda estudos de caracterização.

Adicionalmente, a remoção individual, conjunta e seletiva por sulfeto químico e biogênico, assim como do efeito das condições operacionais como tempo de reação, pH, razão molar metal/sulfeto, presença de macro e micronutrientes etc., além de diferentes configurações de reatores para remoção de metais pesados, ainda carecem de maiores investigações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a remoção dos metais pesados cobre, zinco e níquel em efluentes industriais sintéticos pelo uso de sulfeto químico e biogênico.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente das indústrias de folheação de joias localizadas em Juazeiro do Norte;
- Operar um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente para a produção de sulfeto biogênico;
- Avaliar a aplicação do planejamento experimental multivariado no estudo da remoção individual dos metais pesados cobre, zinco e níquel;
- Avaliar a influência das condições operacionais tempo de reação, pH, razão molar metal/sulfeto, presença de macro e micronutrientes na eficiência de remoção dos metais pesados analisados;
- Comparar a capacidade de remoção de metais pesados avaliados na presença de sulfeto químico e biogênico;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A indústria de galvanoplastia e o meio ambiente

As principais atividades geradoras de efluentes contaminados com metais pesados estão nas indústrias de fundição, instalações de metalização, mineração, fertilizantes, curtumes, manufatura de baterias, papel, pesticidas, acabamento de superfícies (galvanoplastia), entre outras. As indústrias de curtume, por exemplo, produzem efluentes com alta carga orgânica. As indústrias de drenagem ácida de minas, por sua vez, apresentam efluentes com pH ácido, e elevados níveis de sulfato e metais (JIMENEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2009).

Destacam-se nessas atividades as indústrias de galvanoplastia, principalmente as de pequeno porte, visto que são responsáveis por uma parcela considerável de contaminação de águas por lançamento de efluentes e às vezes lodo contendo elevadas concentrações de metais tóxicos (SIMAS, 2007; FU; WANG, 2011). A Tabela 3.1 mostra a composição média de alguns de alguns poluentes comumente encontrados em efluentes dessas indústrias.

Tabela 3.1 – Composição média de efluentes de indústrias de Galvanoplastia.

Parâmetros	Média	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	25	20	28
Cianeto (mg/L)	16,3	0,03	53,0
Cobre (mg/L)	12,9	0,1	52,5
Cromo VI (mg/L)	5,4	0,02	26,6
Cromo total (mg/L)	13,8	0,14	62,5
Ferro (mg/L)	10,1	0,5	42,8
Níquel (mg/L)	9,94	0,05	44,5
Óleo e graxas (mg/L)	98,0	1,0	868
pH	5,7	1,6	9,5
Resíduo não filtrável (mg/L)	473	8,0	2450
Resíduo Sedimentável (mg/L)	2,0	0,1	8,5
Sulfato (mg/L)	107	12,0	650
Zinco (mg/L)	22,3	0,16	260

Fonte: CETESB (1976).

A indústria de galvanoplastia é uma das mais antigas e mais utilizadas em acabamento de superfície metálica e deposição de metais, fornecendo uma variedade de produtos para diversos setores industriais e domésticos (AJMAL *et al.*, 2001). A galvanoplastia é um tratamento de superfície que consiste em depositar um metal sobre outro, por meio da redução química ou eletrolítica para conferir proteção, melhor condutividade,

maleabilidade, resistência ao calor, e capacidade de estampagem e solda sobre a superfície tratada, além de efeito estético e melhoria da dureza superficial (SANTOS, 2005).

Elas são de grande importância no contexto da economia de um país, analisada tanto pela diversidade de aplicação de seus produtos como pelos aspectos sociais especificamente relacionadas à mesma. Contudo, é imprescindível a atenção quanto aos efeitos que seus despejos industriais podem causar ao meio ambiente e à saúde humana. Devido à grande quantidade gerada de resíduo sólido, notadamente o lodo proveniente do tratamento convencional, de emissões provenientes do uso de compostos orgânicos voláteis (COVs), como os ácidos e álcalis, e de água residual contaminada com metais pesados, a indústria de galvanoplastia é considerada uma das mais impactantes entre as indústrias químicas (OLIVEIRA, 1990; FENG; WU; CHEN, 2007).

As águas residuais oriundas dessas indústrias provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do descarte dos banhos químicos de deposição, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos (VAZ, 2009). A Tabela 3.2 mostra os metais e matérias-primas mais empregadas no revestimento de peças nas galvanoplastias nacionais.

Como o processo galvanoplástico requer condições fortemente ácidas, esse efluente inorgânico tem um pH baixo e apresenta grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos valores de cor e turbidez, respectivamente. Além de elevadas concentrações de ânions, tais como cloreto, sulfato, nitrato, bem como de metais: arsênio, chumbo, cobre, cromo, níquel, zinco, cádmio, entre outros (RIANI, 2008). Esses metais possuem efeito prejudicial mais acentuado ao ambiente quando estão em corpos de água com pH ácido (CHANG; KIM, 2007).

Tabela 3.2 – Matérias-primas empregadas no revestimento das peças em indústrias galvanoplásticas e suas aplicações.

Metal	Finalidade	Matérias-primas
Cromo	Dureza e resistência ao desgaste	Ácido sulfúrico
	Embelezamento da peça	Anidrido de ácido crômico
Níquel	Proteção à peça, além de proporcionar uma base para cromeação	Sulfato de níquel
		Cloreto de níquel
Zinco	Resistência à corrosão Embelezamento da peça	Sais de amônia
		Sulfato de zinco
		Cloreto de zinco
		Ácido bórico
		Sais de alumínio
		Cloretos de zinco, sódio e alumínio
		Óxidos ou cianeto de zinco
Cádmio	Resistência à corrosão Embelezamento da peça	Hidróxido de sódio
		Óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio
Cobre	Embelezamento da peça	Sulfato de cobre
		Ácido sulfúrico
		Tiouréia e umectantes
		Fluorborato de cobre
		Ácido borofluorídrico
		Ácido bórico
		Cianeto de sódio
		Cianeto de cobre

Fonte: Oliveira (1990).

Os metais podem ocorrer numa variedade de formas e espécies, sendo tóxicos e não biodegradáveis, tendendo a permanecer no ambiente por longos períodos, além de, eventualmente, acumularem-se durante toda a cadeia alimentar, o que conduzirá a problemas ecológicos e de saúde humana em consequência de sua solubilidade e mobilidade (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

3.2 Metais pesados

Uma definição válida para o termo “metal pesado” nunca foi estabelecida. Há algumas definições para esse termo, como a que descreve metal pesado como um metal com uma densidade superior a 5 g/cm³ (STERNER, 1999). Outra definição refere-se aos metais que possuem os números atômicos de 21 a 84 (SCHNOOR, 1996). Como os elementos aqui estudados - Cu, Ni e Zn - atendem a ambas definições, o termo metal pesado se aplica aos mesmos.

O destino de metais pesados no ambiente é uma grande preocupação devido aos riscos potenciais de contaminação da água, dos solos e sedimentos e, também, à toxicidade dos metais pesados para plantas, animais e seres humanos através da cadeia alimentar (BIRKEFELD; SCHULIN; NOWACK, 2007).

Os metais pesados são elementos que ocorrem naturalmente nas rochas, de onde podem ser liberados por meio de intemperismo e de mineração. No ambiente são frequentemente adsorvidos em partículas ou imobilizados em complexos (SELANDER; SVAN, 2007). A mobilidade de um metal pesado em todos os ambientes naturais é dependente da sua especiação, ou seja, a forma em que o metal está presente. A especiação determina a taxa de adsorção e de ligação às partículas, que podem determinar o destino de um metal, tal como a volatilização, sedimentação, ou evaporação (SCHNOOR, 1996). A especiação é controlada pelo pH e pelo potencial redox. Em geral, a solubilidade dos metais pesados aumenta à medida que o pH diminui (BAIRD; CANN, 2008).

Os metais são totalmente não biodegradáveis e podem se acumular em um organismo se a ingestão é maior do que a excreção. Assim, eles podem tornar-se mais concentrados ao longo da cadeia alimentar (SELANDER; SVAN, 2007). Porém, a toxicidade de um metal pesado não é apenas determinada pela sua concentração no meio, a forma de complexação e valência também afetam sua toxicidade. Na maioria dos casos, os íons que são livremente dissolvidos são mais tóxicos do que os metais complexados (SCHNOOR, 1996). Moléculas orgânicas curtas ligadas a metais pesados torna-os mais solúveis, o que aumenta a sua biodisponibilidade. Isto facilita o transporte de um metal para e no interior de um organismo (BAIRD; CANN, 2008).

Em relação à sua toxicidade, os metais podem ser divididos em dois grupos: os micronutrientes, como Fe, Mn, Mo, Cu, Ni e Zn que são essenciais aos seres vivos em pequenas quantidades, e os somente tóxicos Cd, Cr, Hg e Pb, sem qualquer função biológica conhecida. Os últimos têm o maior impacto sobre os organismos, mas mesmo os essenciais podem tornar-se tóxicos se um nível de concentração específico for ultrapassado (PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009).

De acordo com Baird e Cann (2008), do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica dos metais pesados tem origem na forte afinidade entre os cátions e o enxofre. Assim, os grupos sulfidrila (-SH), que comumente ocorrem em enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de grande importância, ligam-se rapidamente aos cátions de metais pesados ou a moléculas contendo tais metais. Como a ligação metal-enxofre

interfere na enzima como um todo, ela não pode atuar normalmente, afetando os organismos de maneira desfavorável ou até fatal.

3.2.1 Zinco

O zinco (Zn) é o primeiro elemento do grupo 12 da tabela periódica, possui número atômico 30, massa atômica 65,38 Da e densidade 7,14 g/cm³. O elemento está presente na natureza como íon bivalente, ou como um sal de carbonato ou de sulfeto e seus compostos são encontrados na crosta terrestre e estão presentes na maioria das rochas, certos minerais e alguns sedimentos. Pode formar complexos com óxidos, mas tem uma afinidade por matéria orgânica muito baixa. A complexação com solutos orgânicos só é importante quando as concentrações de matéria orgânica são elevadas (DREVER, 1997).

A utilização do zinco nas várias ramificações da indústria ocorre, principalmente, devido as suas características químicas e metalúrgicas. O uso mais comum do zinco é no revestimento de ferro e outros metais para prevenir a corrosão, sendo também misturado com outros metais para formar ligas (latão e bronze). Os compostos do zinco são geralmente utilizados na produção de tintas, cerâmicas, entre outros produtos (OLIVEIRA, 2011).

Nas águas, o zinco exibe propriedades anfóteras, dissolvendo-se em ácidos para formar o cátion hidratado Zn (II), e em bases fortes para formar ânions de zincato, provavelmente Zn(OH)₄⁻². Geralmente, em valores baixos de pH, o zinco permanece como íon livre. Este íon tende a ser adsorvido e transportado por sólidos suspensos em águas não contaminadas. Por sua vez, em águas contaminadas onde a concentração de zinco é elevada, a remoção do metal por precipitação na forma de hidróxido só é possível quando o pH é maior que 8,0 (USEPA, 1980; ATSDR, 2005).

Para os seres humanos, em quantidades moderadas, o zinco é um nutriente essencial, logo tanto a ausência quanto à exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos. A deficiência desse metal no organismo leva a inibição do crescimento, a supressão do apetite, compromete a imunidade contra infecções e o desenvolvimento fetal. Em doses mais elevadas, o zinco pode levar a deficiência de cobre, além de levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreias e cólicas. A inalação de vapores de Zn produzidos nos processos de solda e de fabricação de ligas de Zn causam grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (BRITO FILHO, 1988; MARET; SANDSTEAD, 2006).

3.2.2 Níquel

O níquel (Ni) é o terceiro elemento do grupo 10 da tabela periódica, possui número atômico 28, massa atômica 58,69 Da, densidade 8,9 g/cm³ e uma valência mais comum de 2+. É geralmente encontrado como um íon hidratado, complexado com ligantes orgânicos ou ligantes inorgânicos (por exemplo, cloretos, hidróxidos, carbonatos, ou sulfetos) (NORWOOD; BORGMANN; DIXON, 2007).

A utilização do níquel e de seus compostos na indústria é muito diversificada. O elemento pode ser usado como uma das camadas-base na galvanoplastia do cromo e serve também como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e da manteiga a partir de gorduras líquidas. Outras aplicações do níquel estão relacionadas à manufatura de moedas, manufatura de baterias alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgânicos, na eletrônica (equipamentos de computador) e próteses clínicas e dentárias. Nas águas, o níquel existe principalmente na forma hexahidratada. Sua solubilidade em água é afetada pelo pH do solo, onde o decréscimo do pH geralmente mobiliza o metal. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em pH abaixo de 6,5. Entretanto, o metal existe predominantemente na forma insolúvel, como hidróxido de níquel, em pH superior a 6,7 (OLIVEIRA, 2003).

O níquel não bioacumula em grande medida nos animais, e em seres humanos o efeito mais comum é uma reação alérgica. É um elemento traço essencial para os animais, embora a importância funcional ainda não tenha sido claramente demonstrada. É considerado essencial com base em relatórios de deficiência em várias espécies animais (por exemplo, os ratos, pintos, vacas, cabras). A deficiência de níquel se manifesta principalmente no fígado, incluindo efeitos na morfologia celular, no metabolismo oxidativo, e aumentos e diminuições nos níveis de lipídios, além de diminuição no crescimento. A essencialidade do níquel em seres humanos ainda não foi estabelecida, logo não há recomendação dietética para este elemento. Em elevadas concentrações, o níquel pode suprimir outros metais essenciais, tais como zinco, cobre, ferro, cálcio etc. (LE, 2012).

3.2.3 Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição pertencente ao grupo 11 da classificação periódica, apresenta número atômico 29, massa atômica 63,6 Da e densidade 8,92 g/cm³. Pode ser encontrado com estado de oxidação 2+ e, em menor escala, 1+. No estado puro,

denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais (RIBEIRO, 2001). É amplamente distribuído no estado elementar como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos.

Em contraste com os outros metais pesados, o cobre não forma sais de carbonato ou complexo com hidróxido de ferro. Em condições redutivas forma sulfeto de cobre, mas em ambientes oxidantes é insolúvel como o metal de origem. Ainda assim, é o membro mais fortemente complexado do grupo e tem uma elevada afinidade pela matéria orgânica. É, normalmente, insolúvel em todos os intervalos de pH. Por apresentar características combinadas de maleabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e durabilidade, tem sido amplamente aplicado em galvanoplastia, ligas, manufatura de fios e condutores, eletrodos, baterias, entre outras aplicações (DREVER, 1997).

Em baixas concentrações, o cobre é um elemento essencial. Sua deficiência pode causar mau funcionamento de enzimas dependentes, anemia hipocrômica, formação óssea anormal, com fragilidade esquelética, e osteoporose e anormalidades vasculares (UNDERWOOD, 1977; MARET; SANDSTEAD, 2006). Doses mais elevadas são tóxicas podendo acarretar salivação, náusea, diarreia e vômito, em consequência do efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal. Porém, normalmente a concentração no sangue é efetivamente regulada. Dado que o cobre é tóxico para as bactérias, o sintoma mais comum de intoxicação de cobre é a inibição da flora intestinal (MASON, 1979; STERNER, 1999).

3.3 Métodos convencionais para remoção de metais pesados

Em todo o mundo, as indústrias são obrigadas a diminuir, até níveis aceitáveis, a quantidade de metais pesados em seus efluentes (DABROWSKI *et al.*, 2004). Para suavizar a contaminação por esses metais, muitos processos de troca iônica, adsorção, filtração por membrana, coagulação e precipitação têm sido desenvolvidos. Algumas dessas técnicas têm sido utilizadas em conjunto com novas tecnologias como a biossorção, buscando-se reduzir o custo, e aumentando a eficiência da remoção de metais (AHLUWALIA; GOYAL, 2007). Os processos de tratamento até hoje empregados podem ser divididos em dois grupos, que serão mais bem descritos a seguir, sendo eles os tratamentos físico-químicos e os tratamentos biológicos.

3.3.1 Tratamentos físico-químicos

3.3.1.1 Troca iônica

Os processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais pesados, devido às suas muitas vantagens, tais como a alta capacidade do tratamento, a elevada eficiência de remoção e a rápida cinética (KANG *et al.*, 2004). As resinas de troca iônica, sejam elas naturais ou sintéticas, têm a capacidade de trocar seus cátions pelos metais presentes nas águas residuais. Dentre todos os materiais utilizados nestes processos, as resinas sintéticas são geralmente empregadas, pois são muito eficazes e de baixo custo (ALYUZ; VELI, 2009). No entanto, a absorção dos íons de metais pesados pela resina de troca iônica é bastante afetada por algumas variáveis como o pH, a concentração inicial e a carga iônica do metal, o tempo de contato e a temperatura, além dos problemas de adsorção de matéria orgânica, contaminação biológica da resina, alto custo de investimento, operação e energia, entre outros (GODE; PEHLIVAN, 2006).

Além das resinas sintéticas, alguns silicatos minerais, zeólitas naturais, têm sido largamente utilizados para remover metais pesados de soluções aquosas, devido ao seu baixo custo e grande abundância. A clinoptiolita é uma das zeólitas naturais que recebe mais atenção devido a sua seletividade para metais pesados. Embora existam muitos trabalhos sobre o uso de zeólitas como resina de troca iônica para remoção de metais, eles são limitados quando comparados às resinas sintéticas. A aplicação dessas zeólitas ainda está muito restrita aos laboratórios, sendo necessários mais trabalhos com utilização em escala industrial (FU; WANG, 2011).

Dizge, Keskinler e Barlas (2009) investigaram, em sistemas em batelada, a remoção de Ni^{2+} de uma solução aquosa utilizando a resina de troca catiônica *Lewatit MonoPlus SP 112* (fortemente ácida e macroporosa) como uma função do pH (2,0-8,0), da concentração inicial de níquel (50-200 mg/L), da dosagem na resina (0,5-2,0 g/L), do tempo de contato (0,5-3,0 h) e da temperatura (298-318 K), e obtiveram remoções de até 80% nos primeiros 30 minutos.

Por sua vez, Alyuz e Veli (2009) avaliaram o desempenho de uma resina catiônica *Dowex HCR S/S* para a remoção de Zn^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas, em ensaios em batelada, a fim de examinar os efeitos do pH (2,0-9,0), da dosagem de resina (0,5-7,0 g/L) e do tempo de contato (0-6 h), e obtiveram eficiências de remoção de mais de 98% em condições ótimas, para ambos os metais.

Já Lin, Li e Juang (2008) estudaram a resina quelante de troca iônica *Amberlite IRC 748*, em experimentos em leito fixo, para a remoção dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} , a partir de soluções aquosas sintéticas, como uma função dos valores iniciais de pH (2,0-5,0), concentração de metal (4,73–18,9 mol/m³) e taxa de fluxo volumétrico (1-3 cm³/min) e obtiveram eficiências de remoção de mais de 97% para ambos os metais.

Finalmente Pehlivan e Altun (2007) estudaram a remoção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas utilizando as resinas de troca iônica Lewatit CNP 80 (fracamente ácida) e Lewatit TP 207 (fracamente ácida e quelante) em condições de variação de pH (3,0-9,0), tempo de contato (0-1500 min) e da concentração de metal (10⁻³ mol/L). Foram obtidas eficiências de remoção para as resinas Lewatit CNP 80 e Lewatit TP 207 entre 98-99% e 95-99%, respectivamente.

3.3.1.2 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico reconhecidamente eficaz, econômico, simples e versátil para o tratamento de metais pesados presente em águas residuais. Os processos de adsorção oferecem flexibilidade tanto na concepção do projeto como no funcionamento da planta, e em muitos casos produzirão efluentes tratados de alta qualidade. A adsorção pode ser aplicada para efluentes com baixa concentração de metais, é adequada para utilização em processos batelada e de fluxo contínuo, e ainda gera pouca quantidade de lodo. Além disso, a adsorção é, por vezes, reversível, ou seja, os adsorventes podem ser regenerados por intermédio de um processo de dessorção adequado (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; FU; WANG, 2011). No entanto, esses processos estão suscetíveis à formação de incrustações, ao crescimento de bactérias, bem como a altos custos de operação e requerimento de regeneração ou despejo (BELHATECHE, 1995).

O carvão ativado é largamente utilizado como adsorvente no tratamento de efluentes industriais devido, principalmente, ao grande volume de microporos e mesoporos, o que resulta em uma elevada área superficial. Atualmente, o esgotamento das fontes de carvão ativado à base de carvão comercial resultou num aumento do seu preço (KANG *et al.*, 2008). Com isso, apesar de ser o adsorvente mais utilizado para a remoção de poluentes industriais, esse preço relativamente alto impulsiona a busca por adsorventes mais baratos e com mais disponibilidade. Diversas pesquisas com resíduos agrícolas, subprodutos de processos industriais e substâncias naturais como adsorventes têm sido realizadas para o tratamento de

metais pesados (BABEL; KURNIAWAN, 2003; BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008; SOUSA *et al.*, 2009; SOUSA NETO *et al.*, 2012).

Corami, Mignardi e Ferrini (2007) estudaram a remoção de íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} em superfícies de hidroxiapatita com área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Os experimentos foram realizados com uma solução sintética contendo $1,57 \text{ mmol/L}$ de cobre e $1,53 \text{ mmol/L}$ de zinco, a $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, em que foram obtidas eficiências de remoção acima de 97% para o Cu^{2+} e 94% para o Zn^{2+} .

Já Sousa *et al.* (2009) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente a fim de remover Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} de efluentes da indústria de galvanoplastia e observaram que na ausência de cianeto, as eficiências de remoção para o cobre, níquel e zinco foram, respectivamente, 95,5%, 96,3% e 97,1%, enquanto na presença de cianeto, essas eficiências foram, respectivamente, 91,2%, 65,5% e 67%.

Por sua vez, Barros *et al.* (2008) utilizaram a 8-hidroxiquinolina como sítio ativo em esferas de quitosana reticuladas com epícloridrina (CT-8HQ), para avaliar a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , em experimentos em batelada e em coluna, a partir de uma solução aquosa. Os referidos autores observaram nos experimentos em batelada que a capacidade máxima de adsorção foi obtida no tempo de 4 horas ($\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$), tanto para os sistemas mono como para os sistemas multicomponentes. Eles ainda reportaram que na coluna, essa capacidade máxima de adsorção seguiu a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, para os dois tipos de sistemas estudados.

Finalmente, Sen Gupta *et al.* (2009) utilizaram a turfa irlandesa como adsorvente em estudos de remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , tanto como íon puro como em suas misturas binárias e avaliaram a influência da concentração inicial (5-100 mg/L) e do pH (2-8) sobre a capacidade máxima de adsorção. Eles observaram que em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a capacidade máxima de adsorção obtida foi $17,6 \text{ mg/g}$ para o Cu^{2+} e $14,5 \text{ mg/g}$ para o Ni^{2+} quando a concentração inicial foi de 100 mg/L , para ambos, e o pH foi 4,0 e 4,5, respectivamente.

3.3.1.3 Filtração por membrana

As técnicas de filtração por membrana mostram-se uma alternativa muito promissora para remoção de metais pesados pela sua alta eficiência e economia de espaço e energia. Por outro lado, o preço de aquisição do sistema e a vida útil da membrana ainda tornam esse processo menos atraente do ponto de vista econômico. Entretanto, verifica-se nos últimos anos uma diminuição dos custos das membranas, o desenvolvimento de membranas

alternativas e um aumento no emprego dessas no tratamento de esgotos domésticos e industriais. Os processos por membranas mais utilizados para remoção de metais pesados de águas residuais são a ultrafiltração, osmose inversa e nanofiltração (BESSBOUSSE *et al.*, 2008).

A ultrafiltração é uma técnica por membrana que trabalha em baixas pressões transmembranares – diferença de pressão entre o lado da alimentação e o lado do permeado – para a remoção de materiais dissolvidos e coloidais. Geralmente o tamanho dos poros das membranas de ultrafiltração são maiores que os metais dissolvidos na forma de íons hidratados ou como complexos de baixo peso molecular, com isso, esses íons passam facilmente através da membrana. A fim de obter altas eficiências de remoção, agentes surfactantes são adicionados às águas residuais para a obtenção de complexos com maior peso molecular, os quais ficarão agora retidos na membrana (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2009; FU; WANG, 2011).

Barakat e Schmidt (2010) utilizaram um sistema de ultrafiltração ($P = 1$ bar), equipado com uma membrana de polietersulfona (10000 Da) e com carboximetilcelulose (CMC) como polímero, para avaliar a remoção dos metais tóxicos Cu^{2+} e Ni^{2+} , a partir de soluções sintéticas, como função do pH (3,0-9,0), da concentração de metal (10-100 mg/L), da razão CMC/metál (0-100). Eles encontraram os máximos valores de eficiência de remoção de metal de 97,6% e 99,1%, respectivamente, em pH maiores que 7 e com o aumento da concentração do polímero CMC.

Por sua vez, Landaburu-Aguirre *et al.* (2012) utilizaram a ultrafiltração micelar avançada para remover simultaneamente os metais pesados do efluente rico em compostos fosforados de uma empresa de fertilizantes. Foram estudados a influência do pH (3,5-5,0) e da concentração de alimentação do surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS) (40-80 mmol/L) sobre a eficiência de remoção do Cd^{2+} e do Cu^{2+} , sendo que os coeficientes de remoção ótimos obtidos foram de 84,3% e 75,0%, respectivamente.

O processo de osmose inversa utiliza uma membrana semipermeável que permite das técnicas capazes de remover uma grande variedade de espécies dissolvidas na água. É responsável por mais de 20% da capacidade mundial de dessalinização (SHAHALAM; AL-HARTHY; AL-ZAWRHY, 2002). É uma opção de tratamento de águas residuárias cada vez mais popular em engenharia química e ambiental. A utilização de alguns sistemas de osmose inversa tem sido investigada para a remoção de metais pesados, porém estes sistemas ainda

devem ser aplicados em larga escala (MOHSEN-NIA; MONTAZERI; MODARRESS, 2007; CHAN; DUDENEY, 2008; ZHANG *et al.*, 2009).

Mohsen-Nia, Montarezi e Modarress (2007) estudaram o desempenho da osmose inversa, bem como a utilização do agente quelante Na₂EDTA (500 mg/L) na remoção de Cu²⁺ e Ni²⁺, tanto em íon puro como em misturas binárias, para diferentes pressões de operação (1-5 atm) e concentração inicial de metal (100-500 mg/L) e obtiveram eficiências de remoção superiores a 98% e 99% (com Na₂EDTA).

Já Ipek (2005) investigou a remoção de Ni²⁺ e Zn²⁺, a partir de uma solução aquosa, por meio da osmose inversa, e da combinação de uma unidade de pré-tratamento (filragem + carvão ativado granulado) com a osmose inversa, em diferentes condições de pH (4,0-8,0), condutividade (44-169 mg/L) e concentração de EDTA (0-250 mg/L). Foi concluído na referida investigação que as remoções obtidas somente com o pré-tratamento foram de 23-25% e 25-45% para o Ni²⁺ e Zn²⁺, respectivamente, enquanto o sistema pré-tratamento/osmose inversa forneceu remoções maiores que 99,2% e 98,8%, respectivamente.

A nanofiltração é um processo intermediário entre a ultrafiltração e a osmose inversa. Esta tecnologia é promissora para remoção de metais pesados como níquel, cobre e cromo de águas residuais. Este é um processo de fácil operação, alta confiabilidade e consumo de energia relativamente baixo, bem como apresenta uma alta eficiência de remoção do poluente. (MURTHY; CHAUDHARI, 2008; MUTHUKRISHNAN; GUHA, 2008; CSÉFALVAY; PAUER; MIZSEY, 2009).

Murthy e Chaudhari (2008) estudaram a remoção de íons de níquel de efluentes aquosos, pela aplicação da nanofiltração, variando as condições operacionais: concentração de alimentação (5-250 mg/L), pressão aplicada (4-20 atm), fluxo de alimentação (5-15 L/min) e pH (2-8), e observaram uma remoção máxima de 98% e 92%, para a concentração de alimentação inicial de 5 e 250 mg/L, respectivamente.

Já Al-Rashdi, Johnson e Hilal (2013) descreveram a remoção de íons de metais pesados através de uma membrana de nanofiltração comercial (NF270) como uma função do pH (1,5-5,0), da pressão (3-5 bar) e da concentração inicial do metal (100-2000 mg/L) e obtiveram eficiências de remoção de Cu²⁺ de quase 100%, para condições de baixas concentrações, e 99%, 89% e 74% para Cd²⁺, Mn²⁺ e Pb²⁺, respectivamente, em níveis de concentração inicial de 1000 mg/L, pH = 1,5 ± 0,2 e P = 4bar.

3.3.1.4 Coagulação e Floculação

A coagulação e a floculação seguida de sedimentação e filtração também são empregadas para remover metais pesados de águas residuais. Coagulação e floculação são dois termos normalmente empregados na descrição do processo onde é realizada a adição de um composto químico a fim de facilitar a sedimentação das partículas sólidas presentes na suspensão. O sucesso do processo está intimamente relacionado às características de floculação e sedimentação das partículas (RIZZO; LEITE, 2004; FU; WANG, 2011).

A coagulação consiste na desestabilização dos coloides, neutralizando as forças que os mantêm separados. Muitos coagulantes são amplamente utilizados nos processos de tratamento de efluentes convencionais, tais como os sais de alumínio, o sulfato ferroso e o cloreto férrico, o que resulta na remoção eficaz das partículas de águas residuais e impurezas por neutralização da carga de partículas e por enredamento das impurezas sobre o hidróxido de metal amorfo precipitado (CHANG; WANG, 2007; EL SAMRANI; LARTIGES; VILLIERAS, 2008).

A floculação é a ação de polímeros para formar pontes entre os flocos e ligar as partículas em grandes aglomerados. Uma vez que as partículas suspensas são floculadas em partículas maiores, elas são normalmente removidas ou separadas por sedimentação, filtração ou flotação. Como exemplo de agentes coagulantes/floculantes empregados no processo de remoção de íons metálicos podemos citar os inorgânicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , entre outros), os orgânicos sintéticos (por exemplo a poliacrilamida hidrolisada) e os polímeros naturais como a goma xantana (PALMER, 1988; FU; WANG, 2011).

O processo de coagulação/floculação para remoção de complexos metálicos insolúveis e coloidais em suspensão é amplamente empregado, apresentando eficiências na faixa de 50 a 98% para remoção de chumbo, zinco, cádmio, manganês, cobre e níquel (PALMER, 1988). Variações nestes valores podem ocorrer em função do tipo de coagulante/floculante usado.

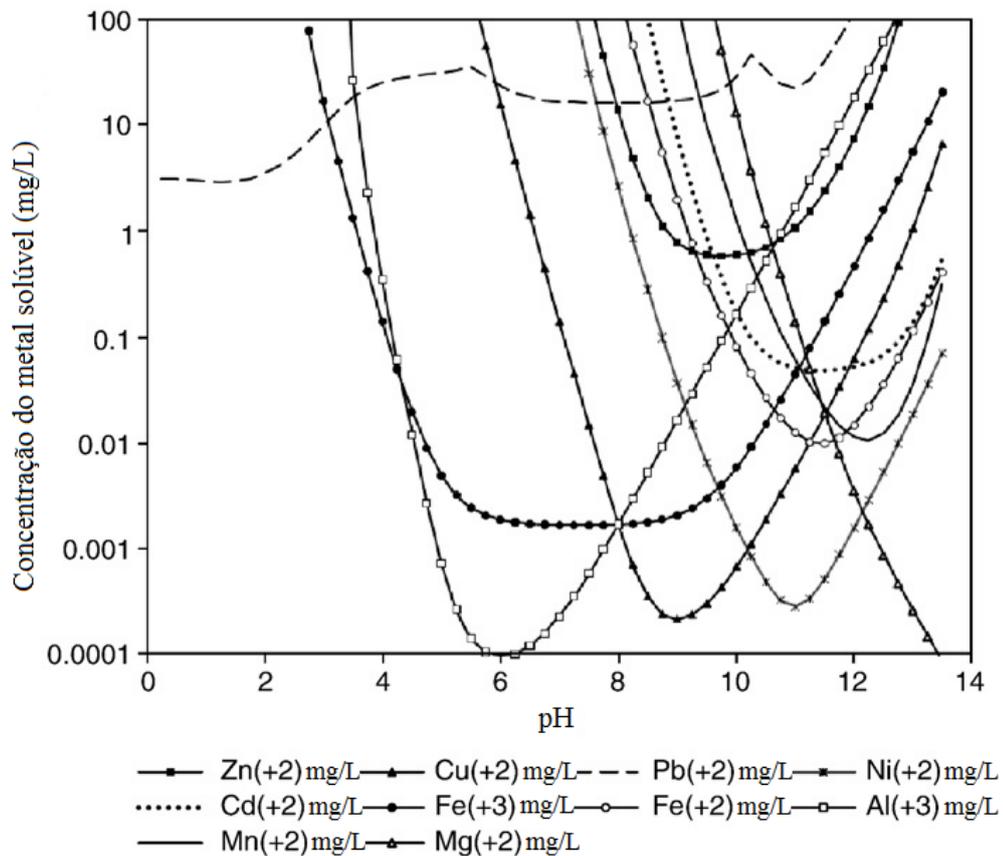
3.3.1.5 Precipitação química

A precipitação química é eficaz e de longe o processo mais amplamente utilizado na indústria de galvanoplastia, pois é relativamente simples e barato de operar. Em processos de precipitação, produtos químicos reagem com os íons de metais pesados, para formarem precipitados insolúveis. Esses precipitados podem ser separados da água por sedimentação ou

filtração. E a água tratada é então decantada e apropriadamente descartada ou reutilizada. Os processos de precipitação química convencionais incluem a precipitação por hidróxido, por sulfeto e por carbonato (KU; JUNG, 2001).

A técnica de precipitação química mais utilizada é a precipitação por hidróxido, devido à sua relativa simplicidade, baixo custo e facilidade no controle de pH (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006). As solubilidades de diversos hidróxidos metálicos são minimizadas na faixa de pH entre 8 e 11. A Figura 3.1 mostra a solubilidade de diversos hidróxidos metálicos em função do pH.

Figura 3.1 – Solubilidade de diversos hidróxidos metálicos em função do pH.



Fonte: Lewis (2010).

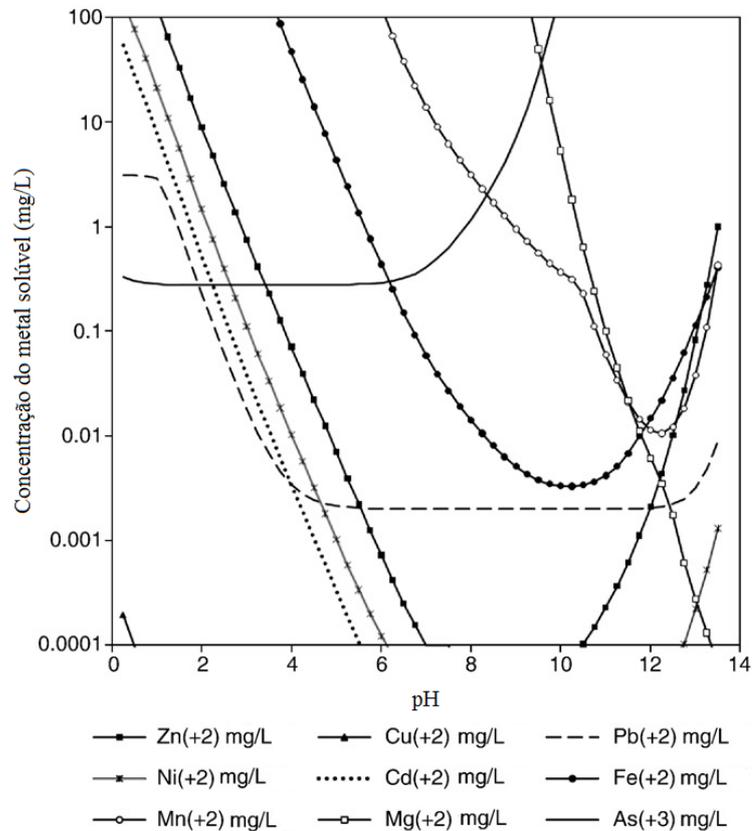
Os hidróxidos de metal podem ser removidos por floculação e sedimentação. Uma variedade de hidróxidos tem sido usada para precipitar os metais presentes em águas residuais, porém a cal (CaO) é a escolha preferida das indústrias devido ao baixo custo e facilidade de manuseio. No processo de precipitação por hidróxido, a adição de coagulantes tais como alúmen, sais de ferro e polímeros orgânicos pode melhorar a remoção de metais pesados a partir de águas residuais (BALTI PURVINS *et al.*, 1997; FU; WANG, 2011).

Eficiências elevadas de remoção de metais, na faixa de 94 a 99%, são obtidas no tratamento de despejos contendo íons cádmio, cobre, cromo trivalente, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco, não apresentando, no entanto, capacidade de remoção de íons sulfato quando presentes (PALMER, 1988).

Embora amplamente utilizada, a precipitação por hidróxido também apresenta limitações. Primeiramente, este tipo de precipitação química não é aconselhável para concentrações baixas de metais e gera grandes quantidades de lodo com massa específica relativamente baixa, o que pode causar problemas de secagem e disposição final deste rejeito. Em segundo lugar, alguns hidróxidos metálicos são anfóteros, ou seja, no caso de um efluente com vários metais, o pH ideal de precipitação de um deles pode colocar o outro metal de volta na solução. Outro problema é quando agentes complexantes estão presentes na água residual, que leva a inibição da precipitação do hidróxido metálico (KONGSRICHAROERN; POLPRASERT, 1995).

Embora a precipitação por hidróxido seja amplamente utilizada na indústria para a remoção de metal, a precipitação por sulfeto é também um processo eficaz para o tratamento de metais pesados tóxicos. Algumas das vantagens da utilização de sulfetos (como Na_2S , NaHS ou CaS) incluem a baixa solubilidade do precipitado formado, o potencial para a remoção seletiva de metal, as taxas de reação mais rápidas, melhores propriedades de sedimentação e potencial para a reutilização dos precipitados de sulfeto, além dos sulfetos de metal não apresentarem caráter anfótero. Com isso, o processo de precipitação de sulfeto pode atingir um elevado patamar na remoção de metais para uma grande faixa de pH, em comparação com a precipitação por hidróxido. A Figura 3.2 mostra a solubilidade de diversos sulfetos metálicos em função do pH. Além disso, o lodo gerado pela utilização de sulfetos apresenta melhor espessamento e características de remoção de água do que os de hidróxidos metálicos correspondentes (VEEKEN, A. *et al.*, 2003; FU; WANG, 2011).

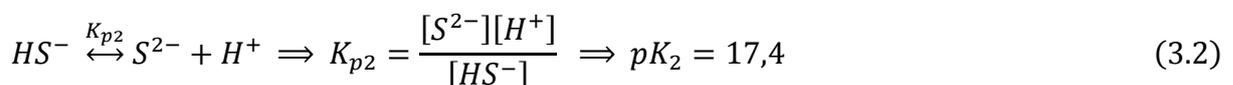
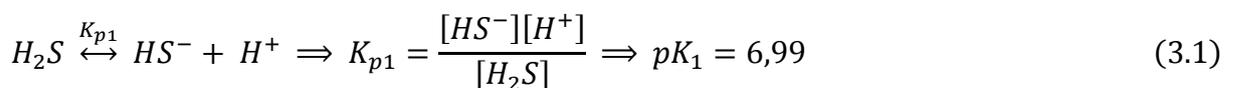
Figura 3.2 – Solubilidade de diversos sulfetos metálicos em função do pH.



Fonte: Lewis (2010).

No entanto, existem perigos potenciais na utilização do processo de precipitação por sulfeto. Como se sabe, os íons de metais pesados nas águas residuais, frequentemente, estão em condições ácidas e os sulfetos precipitados nessas condições podem provocar uma liberação de gases ricos em H_2S , os quais podem matar mesmo em pequenas concentrações, além de ser extremamente corrosivo. É essencial que este processo de precipitação seja realizado num meio neutro ou básico e que as questões de segurança do trabalhador sejam tratadas com cuidado. Além disso, a precipitação na forma de sulfeto metálico tende a formar precipitados coloidais que causam alguns problemas de separação em qualquer processo de sedimentação ou filtração (FU; WANG, 2011). A concentração das espécies de enxofre é uma função muito forte do pH, como mostrado na Figura 3.3.

Os equilíbrios termodinâmicos envolvidos na precipitação do sulfeto metálico podem ser expressos como:

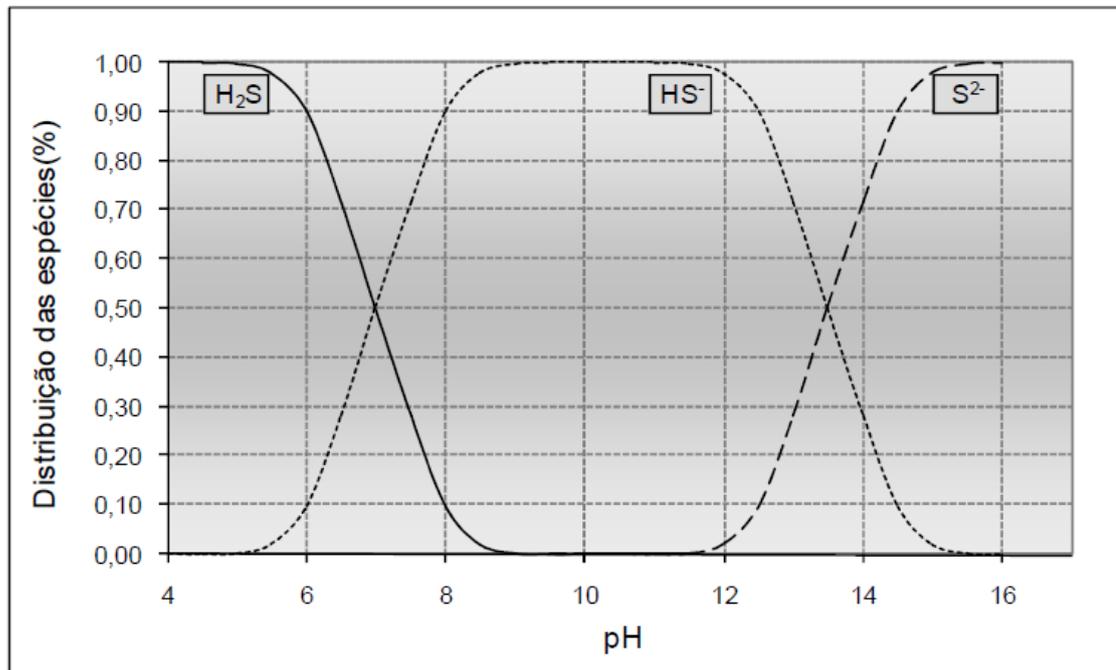




O tratamento empregando-se carbonato como agente de precipitação pode ser realizado tanto pela precipitação direta com carbonato de cálcio ou carbonato de sódio, como também pela conversão de hidróxidos em carbonatos utilizando CO₂. A vantagem deste último é que os carbonatos metálicos precipitados são mais facilmente filtrados que os respectivos hidróxidos. Algumas vezes a precipitação com carbonatos gera efluentes com concentrações residuais de metais inferiores às obtidas no tratamento com hidróxidos, como no caso do tratamento de um despejo industrial contendo níquel e chumbo, citada por Palmer (1988), onde a eficiência de remoção destes metais foi de 99%. Esse tratamento, no entanto, se mostra ineficiente para a remoção de íons sulfato, quando estes fazem parte da composição do despejo a ser tratado (RIZZO; LEITE, 2004; SAHINKAYA *et al.*, 2009).

Apesar do longo tempo necessário para que a carbonatação dos íons metálicos ocorra (45 minutos) e da baixa solubilidade dos agentes de precipitação (20% em peso), a capacidade tamponante dos carbonatos e o baixo custo dos reagentes, quando comparados com os hidróxidos, se apresentam como grandes vantagens para o emprego desta tecnologia (RIZZO; LEITE, 2004; SAMPAIO *et al.*, 2009).

Figura 3.3 – Distribuição percentual das espécies de sulfeto em função do pH.



Fonte: Chernicharo (2007).

A Tabela 3.3 apresenta a solubilidade de alguns hidróxidos, sulfetos e carbonatos metálicos em água.

Tabela 3.3 – Solubilidades teóricas de hidróxidos, sulfetos e carbonatos de alguns metais em água (25 °C).

Metal	Solubilidade dos íons metálicos (mg/L)		
	Como hidróxido	Como sulfeto	Como carbonato
Cádmio (Cd^{2+})	$2,3 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-4}$
Cromo (Cr^{3+})	$8,4 \times 10^{-4}$	Não precipita	-
Cobalto (Co^{2+})	$2,2 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-8}$	-
Cobre (Cu^{2+})	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-18}$	-
Ferro (Fe^{2+})	$8,9 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-5}$	-
Chumbo (Pb^{2+})	2,1	$3,8 \times 10^{-9}$	$7,0 \times 10^{-3}$
Manganês (Mg^{2+})	1,2	$2,1 \times 10^{-3}$	-
Mercúrio (Hg^{2+})	$3,9 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-20}$	$3,9 \times 10^{-2}$
Níquel (Ni^{2+})	$6,9 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-1}$
Prata (Ag^{2+})	13,3	$7,4 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Estanho (Sn^{2+})	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-8}$	-
Zinco (Zn^{2+})	1,1	$2,3 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-4}$

Fonte: Rizzo e Leite (2004).

3.3.2 Tratamentos biológicos

3.3.2.1 Introdução

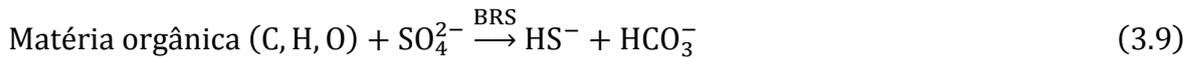
No ambiente, o enxofre pode estar presente em várias formas químicas e diferentes estados de oxidação. Em condições aeróbias, por exemplo, o sulfato é a forma termodinamicamente estável do enxofre, enquanto o sulfeto de hidrogênio é a forma mais estável em condições anaeróbias. Como o sulfato é um acceptor de elétrons muito menos favorável que o oxigênio e o nitrato, o processo de redução de sulfato necessita de um potencial de redução adequado para ocorrer. Portanto, a fim de maximizar este processo em águas residuais, o potencial de redução do sistema deve ser negativo (MADIGAN *et al.*, 2012).

O sulfato é um dos mais abundantes ânions encontrados no ambiente, sendo gerado e descarregado a partir de muitos processos industriais, como curtume, fermentação de melão, processamento de polpa e papel, eletrodeposição etc. No caso dos processos galvanoplásticos, as correntes de processo contêm, além das altas concentrações de sulfato proveniente da utilização de ácido sulfúrico, altas concentrações de metais. A redução de sulfato é uma tecnologia comprovada para o tratamento destas correntes, nos quais produtos como sulfetos metálicos e enxofre elementar podem ser produzidos (BIJMANS, 2008).

As Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), descobertas por Beijerinck (1895) e que vêm sendo estudadas exaustivamente ao longo deste século, são organismos obrigatoriamente anaeróbios caracterizados pela sua capacidade de realizar a redução de sulfato dissimilatória, ou seja, a redução de sulfato a sulfeto visando à obtenção de energia para os processos anabólicos e catabólicos. Podem ser diferenciadas em BRS heterotróficas, as quais utilizam compostos orgânicos como substrato, e em BRS autotróficas, que utilizam CO₂ como fonte de carbono e obtém elétrons da oxidação do H₂ (LENS; KUENEN, 2001; MADIGAN *et al.*, 2012). De acordo com Choi e Rim (1991), a redução de sulfato (S⁶⁺) a sulfeto (S²⁻), em conjunto com a precipitação de metais, envolve oito elétrons, tal como mostrada pelas reações abaixo:



BRS heterotróficas são consideradas um grupo extremamente versátil pela sua capacidade de utilizar diversos substratos, tais como açúcares, aminoácidos, alguns álcoois e compostos fenólicos, bem como ácidos graxos voláteis (AGVs) e diversos ácidos aromáticos. O metabolismo das BRS também gera alcalinidade, o que contribui para a neutralização da acidez dos efluentes industriais (POSTGATE, 1984; LUPTAKOVA; KUSNIEROVA, 2005). A seguir está representada a reação geral que descreve o processo de redução de sulfato:



3.3.2.2 Remoção de metais em sistemas de alta taxa

A eficiência do tratamento biológico de águas residuais contendo sulfato depende fortemente da competição pelo substrato entre as BRS e outras bactérias no biorreator anaeróbio, um processo ainda não completamente entendido. Porém, sabe-se que o pH e a razão DQO/SO₄²⁻ no reator determinam o resultado dessa competição (MCCARTNEY; OLESZKIEWICZ, 1993; OKABE *et al.*, 1995). Segundo Choi e Rim (1991), a razão mássica DQO/SO₄²⁻ para alcançar a remoção teórica possível de sulfato é 0,67.

A redução biológica de sulfato pode ocorrer tanto em condições mesofílicas (25-40 °C) como em condições termofílicas (55-70 °C). O tratamento termofílico é preferível em relação ao tratamento convencional mesofílico, pois apresenta uma taxa de conversão muito mais elevada, além de produzir menos lodo residual (VISSER; GAO; LETTINGA, 1992).

a) Doadores de elétrons:

Os doadores de elétrons são essenciais para o tratamento, pelo processo biológico de redução de sulfato, de águas residuais contendo sulfato. Muitos desses efluentes ricos em sulfato contêm altas concentrações de matéria orgânica, que podem ser utilizados como doadores de elétrons. Como destacado anteriormente, para a redução completa de cada grama de sulfato, é necessário 0,67 grama de DQO. Para águas residuais deficientes de matéria orgânica, fontes de carbono ou doadores de elétrons devem ser adicionados a fim de alcançar a completa redução de sulfato em sulfeto (LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007).

Os doadores de elétrons que são oxidados pelas BRS são geralmente compostos orgânicos de baixo peso molecular. Várias substâncias orgânicas sintéticas têm sido

empregadas como doadores de elétrons, tais como lactato, acetato, propionato, butirato e piruvato. O etanol e outros álcoois também podem ser usados. Um doador de elétrons é necessário para o processo de redução de sulfato. O hidrogênio é um doador de elétrons eficiente para aplicações em larga escala e pode ser fornecido por meio de eletrólise, reforma a vapor do gás natural ou de um queimador de oxidação parcial. Para aplicações em pequena escala, o etanol ou um fluxo de resíduos orgânicos podem ser usados como doadores de elétrons (WAYBRANT; BLOWS; PTACEK, 1998).

Quase todos esses compostos são produtos da degradação anaeróbia bacteriana de carboidratos, proteínas e outros componentes de biomassa morta (HARADA; UEMURA; MOMONOI, 1994; MADIGAN *et al.*, 2012).

b) Precipitação por sulfeto biológico ou biogênico em sistemas de fluxo contínuo:

Como abordado as BRS produzem o sulfeto biológico ou biogênico que podem reagir com os metais pesados dissolvidos, produzindo precipitados insolúveis. Alguns desses metais podem ser precipitados em separado a fim de obter produtos com valor agregado. Em geral, a precipitação por sulfeto biológico apresenta algumas vantagens, tais como custos mais baixos, capacidade de remoção de metais até concentrações de 1-100 ppb, maior seletividade, recuperação mais eficiente de metais valiosos, além de minimizar a disposição final de lodo (LEWIS, 2010).

A viabilidade da tecnologia de redução de sulfato para a remoção de metais pesados tem sido demonstrada em alguns estudos (Tabela 3.4) que podem ser categorizados em processos de baixa taxa, ou seja, operados com baixas cargas orgânicas volumétricas (COV) e de alta taxa, que operam com elevadas COV.

Apesar de requerer investimentos maiores, a aplicação de sistemas de alta taxa se torna competitiva quando a legislação para descarga de metais é bem restritiva ou quando o precipitado de metais tem considerável valor econômico, como é o caso do enxofre elementar, níquel, zinco. Existem três maneiras de combinar a produção biológica de sulfeto (sulfeto biogênico) com a precipitação de metais pesados em um processo contínuo (Figura 3.4).

O reator UASB é um sistema de estágio simples, no qual a redução de sulfato e a precipitação dos sulfetos metálicos ocorrem simultaneamente no reator. Segundo Weijma *et al.* (2006), as condições ambientais devem ser mantidas ótimas para a atividade biológica, tais como um pH por volta da neutralidade e uma temperatura entre 20 – 40 °C. Ademais, para prevenir a acumulação de metais dissolvidos inibitórios e garantir condições redox

apropriadas para as BRS, uma concentração de excesso de sulfeto de 200-400 mg/L deve ser mantida no reator.

Apesar de a aplicação do processo de redução biológica de sulfato na recuperação de metais pesados em escala real ainda não ser objeto de grande estudo para as indústrias de galvanoplastia, alguns sistemas têm sido empregados com sucesso para outros setores industriais como, por exemplo, nas drenagens ácidas de minas. Especialmente nas duas últimas décadas, a utilização das BRS para o tratamento de efluentes de processos contendo compostos de enxofre e metais nas indústrias de mineração e metalurgia, tornou-se um tópico de interesse comercial. Esse tratamento é constituído essencialmente pela redução biológica de oxianions de enxofre em sulfeto, seguido da precipitação química dos sulfetos metálicos (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006).

A empresa Paques BV desenvolveu aplicações em grande escala para o tratamento de efluentes com BRS: a tecnologia Sulfateq, que faz parte das tecnologias Thiopaq. Um exemplo de aplicação dessa tecnologia é a refinaria de zinco Nyrstar, localizada em Budel-Dorplein (Holanda), que produz em média 260.000 toneladas de zinco por ano. Em 1992, a Paques projetou e montou o primeiro Sulfateq de grande escala para tratar a água de uma contensão geohidrológica, com um fluxo de 230 m³/h. Como em 2000, a produção de resíduos sólidos passou a ser proibida por legislação, uma segunda instalação Sulfateq foi comissionada, a fim de transformar o sulfato de zinco dissolvido em sulfeto de zinco e enxofre elementar, tornando a Nyrstar a primeira refinaria de zinco sem resíduos sólidos.

A seguir, serão apresentados alguns fatores que podem ser importantes para o processo de remoção de metais por sulfeto biogênico quer em sistemas de fluxo contínuo ou em batelada.

O processo de remoção de metais por sulfeto é bastante afetado pelo **pH** do efluente, pois afeta diretamente a disponibilidade dos íons sulfeto no sistema (H_2S , HS^- e S^{2-}). Normalmente, em faixas de pH mais baixas o sulfeto molecular predomina no sistema, dificultando a remoção de metais. Já em faixas de pH um pouco acima de 7,0, ocorre a predominância de sulfeto reativo (HS^-), o que tende a facilitar o processo de remoção (ESPOSITO *et al.*, 2006; MOKONE; VAN HILLE; LEWIS, 2012).

Outro fator importante no processo de remoção de metais é a **concentração de sulfeto**. A quantidade de sulfeto no sistema afeta a taxa de nucleação dos compostos de sulfeto metálico. Geralmente, para altas concentrações de sulfeto, altas taxas de nucleação de são encontradas, enquanto que a taxa de crescimento de cristais é maior em baixas

concentrações de sulfeto, o que leva a criação de partículas maiores de sulfeto metálico com melhores propriedades de decantação (BIJMANS, 2008).

A presença de várias substâncias adicionadas ao afluente do reator, como **bicarbonato de sódio e macro e micronutrientes**, pode afetar fortemente a concentração de metais no efluente. Por exemplo, o aumento da concentração de NaHCO_3 em uma solução de Na_2S de 0 para 2 g/L, ocasionou o aumento do tamanho médio de partícula de precipitados de ZnS (de $11,57 \pm 0,20$ para $12,51 \pm 0,82 \mu\text{m}$) e um decréscimo na concentração de sólidos sedimentáveis (de 40 para 35 mL/L) (ESPOSITO *et al.*, 2006).

A **fonte de sulfeto** (químico ou biogênico) também tem papel relevante na remoção de metais pesados. Por exemplo, quando Esposito *et al.* (2006) utilizaram o sulfeto biogênico ao invés do Na_2S , no processo de precipitação de ZnS, uma fraca diminuição na eficiência de remoção foi observada, bem como na concentração efluente de zinco e no tamanho médio de partícula. Por sua vez, Mokone, van Hille e Lewis (2012) encontraram um efeito diferente para a precipitação de íons de cobre, quando a fonte de sulfeto foi alterada. A presença de sulfeto biogênico ao invés do Na_2S melhorou as eficiências de remoção de CuS em até 70%.

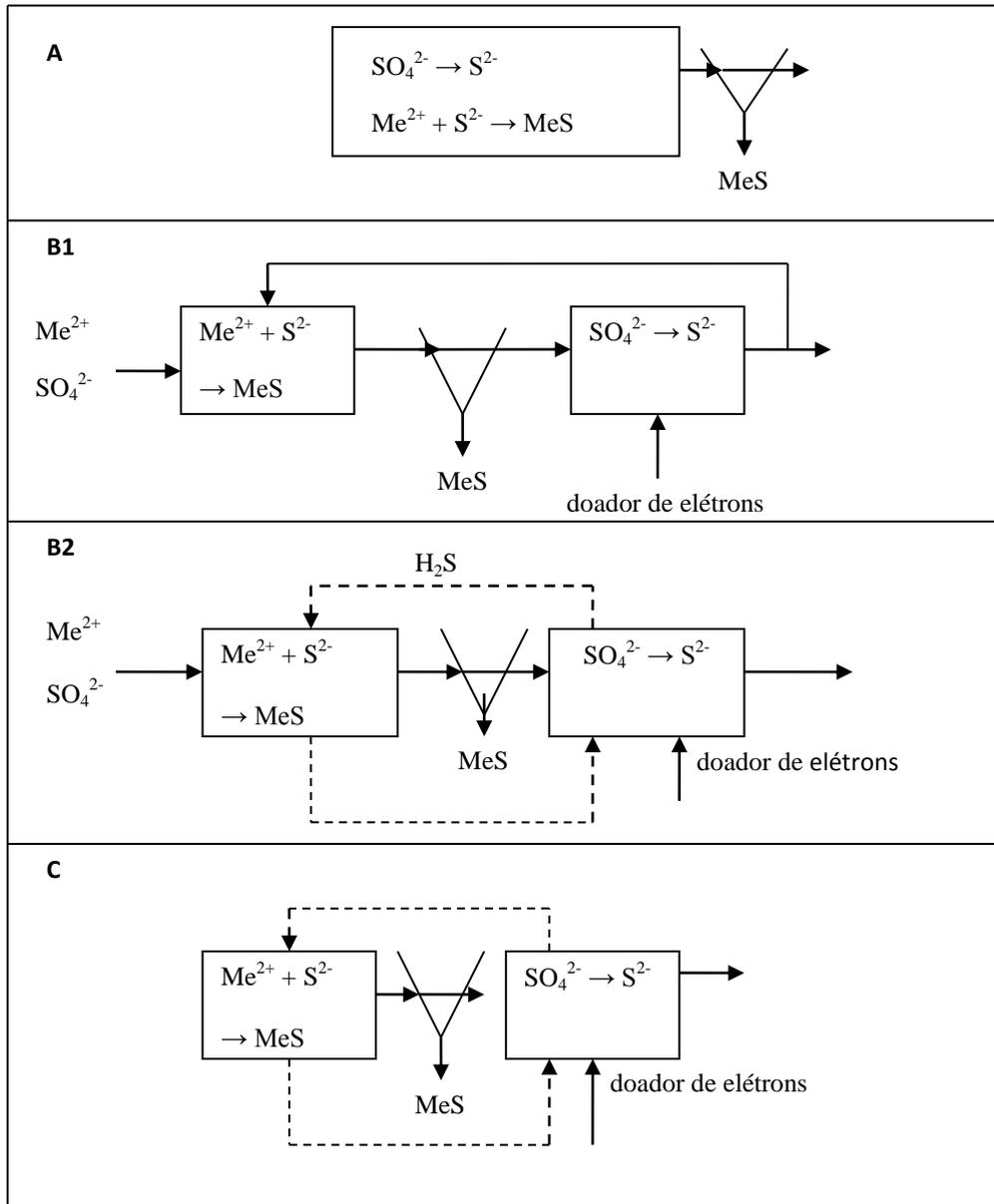
Tabela 3.4 – Estudos em escala de bancada ou escala piloto da tecnologia de redução de sulfato para a remoção de metais.

Reator			Efluente					Precipitado formado	Remoção (%)	Referências
Tipo	TDH (h)	T (°C)	Metal	Me (mg/L)	Sulfeto	S ²⁻ (mg/L)	pH			
RME	-	30	Zn	250-750	Biogênico	200	3,0	ZnS	90	(CHUICHULCHERM <i>et al.</i> , 2001)
RCMC	-	20	Cu	600	Na ₂ S	-	3,0-6,0	CuS	99,9	(SAMPAIO <i>et al.</i> , 2009)
RLFI	24	25	Cu, Pb, Cd e Zn	5-10	Biogênico	648	6-6-7,0	-	98,4, 96,0, 97,9 e 96,5	(VILLA-GOMEZ <i>et al.</i> , 2011)
RALF	-	20	Cu, Zn e Pb	100	Biogênico	500-600	3,0	-	100, 97 e 95	(ALVAREZ; CRESPO; MATTIASSON, 2007)
RCMC	-	20	Zn	3000	Na ₂ S	300-500	6,3	ZnS	99	(ESPOSITO <i>et al.</i> , 2006)
RCMC	-	20	Zn	3000	Biogênico	370	6,3	ZnS	99	
RALF	-	25	Cu e Zn	-	Biogênico	75-100	3,5-5,5	-	97 e 77	(JIMENEZ-RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2009)
RSMC	-	30	Cu, Ni e Zn	30-150	Biogênico	280	6,0	-	96, 96 e 94	(KIEU; MULLER; HORN, 2011)
RALF	0,8	25	Fe, Zn, Cu e Ni	400-800	Biogênico	-	3,0-3,5	FeS ₂ , ZnSO ₄ , CuS e NiSO ₄ .6(H ₂ O)	-	(KOUSI <i>et al.</i> , 2011)
RLF	-	27	Ni e Co	3000	Na ₂ S	2455	8,4	-	90 e 80	(LEWIS; VAN HILLE, 2006)
RLF	-	27	Cu	150	Na ₂ S	76	5,8	-	20-50	
RDHF	-	30	Cu	20	Biogênico	-	1,3-3,5	-	98-99	(LUPTAKOVA; KUSNIEROVA, 2005)
RSB	-	-	Cu e Zn	0-350	Na ₂ S	0-225	4,5 e 6,0	CuS e ZnS	-	(MOKONE; LEWIS; VAN HILLE, 2012)
RCMC	0,5	25	Zn	840-5800	Na ₂ S	0-4200	6,5	ZnS	99	(VEEKEN, A. H. M. <i>et al.</i> , 2003)

Nota: TDH – tempo de detenção hidráulica; T – temperatura; Me – concentração de metal; S²⁻ – concentração de sulfeto; RME – reator de membrana extrativa; RCMC – reator contínuo de mistura completa; RLFI – reator de leito fluidizado invertido; RALF – reator anaeróbio de leito fixo; RSMC – reator semi-contínuo de mistura completa; RLF – reator de leito fluidizado; RDHF – reator descontínuo hermeticamente fechado; RSB – reator semi-batelada.

Fonte: o autor (2013).

Figura 3.4 – Alguns caminhos do fluxo para a precipitação de metais com sulfeto biogênico.



Nota: (A) Geração de sulfeto e precipitação em estágio simples. (B) Geração de sulfeto e precipitação em série, com transferência de sulfeto via recirculação de líquido (B1) ou gás (B2). (C) Geração de sulfeto e precipitação de metais de forma separada. Linhas contínuas representam fluxo de líquido e linhas tracejadas representam fluxo de gás.

Fonte: Weijma *et al.* (2006).

3.3.2.3 Remoção de metais por biossorção

A biossorção é uma propriedade de certos tipos de inativos e biomassa microbiana de ligar e concentrar metais pesados, mesmo em uma solução aquosa muito diluída. Esta capacidade que a biomassa tem de concentrar metais pesados, atuando como uma resina biológica, constitui um meio útil para o tratamento de soluções industriais contaminadas com

metais pesados. É particularmente a estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias que foi considerada responsável por este fenômeno (VOLESKY; HOLAN, 1995; COSTA; MESQUITA; TORNOVSKY, 1996).

O potencial de microrganismos vivos ou não vivos para acumular íons de metais pesados é bem documentado na literatura. Este processo é facilmente manipulado em reatores de leito fixo convencional, sendo de funcionamento muito simples e de baixo custo, em comparação com as técnicas de tratamento sofisticadas. Portanto, a biossorção poderia ser utilizada como uma tecnologia complementar para tratar efluentes contaminados com metais pesados (MODAK; NATARAJAN, 1995; AL-TARAZI, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização do efluente galvanoplástico

A etapa de caracterização do efluente galvanoplástico foi realizada no período de 07/02/2012 a 10/02/2012. O efluente foi coletado na cidade de Juazeiro do Norte, localizada a 549 Km de Fortaleza, no estado do Ceará, em quatro das principais indústrias da região (Adriana Joias, Edivaldo Joias, Criativa Joias e SW Folheados). O sistema de tratamento consistia basicamente da precipitação química por hidróxido, onde todo o efluente gerado das diversas etapas era armazenado em um tanque de estocagem subterrâneo (Figura 4.1) e, posteriormente, levado a um tanque de contato (Figura 4.2), onde o NaOH era adicionado. Após a completa precipitação, o efluente tratado era filtrado e descartado e o lodo residual era colocado para secagem ao sol (Figura 4.3).

Figura 4.1 – Tanque de estocagem dos efluentes provenientes dos banhos galvanoplásticos.



Fonte: o autor (2013).

Figura 4.2 – Tanque de contato para adição de NaOH ao efluente galvanoplástico.



Fonte: o autor (2013).

Figura 4.3 – Lodo residual colocado para secagem ao sol.



Fonte: o autor (2013).

As coletas foram realizadas nos tanques de estocagem e feitas por amostragem simples, em garrafas plásticas PET de 2 L e frascos de vidro de 1 L, e levadas para o Laboratório de Saneamento (LABOSAN), no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, onde foram armazenadas a 4 °C. O pH e a temperatura foram medidas *in loco* com o auxílio de uma sonda multiparamétrica (marca HANNA, modelo HI 9828).

Os parâmetros analisados estão descritos na Tabela 4.1 e seguiram a metodologia do *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Foi realizada também a especiação dos elementos metálicos presentes nos efluentes, no Laboratório de Análise Traços (LAT), no Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, em um espectrômetro de absorção atômica com chama (EAA), modelo AA240FS da marca VARIAN.

Tabela 4.1 - Parâmetros analisados na caracterização dos efluentes.

Parâmetro	Unidade	Método	Referência
pH	-	4500-H-B	APHA (2005)
Temperatura	°C	2550 B	APHA (2005)
DQO	mg O ₂ /L	5220 C	APHA (2005)
Sulfeto	mg/L	4500-SO ₄ ²⁻ E	APHA (2005)
Sulfato	mg/L	4500-S ²⁻ F	APHA (2005)
Amônia	mg N/L	4500-N _{org} C	APHA (2005)
Nitrito	mg N/L	4500-N-NO ₂ -B	APHA (2005)
Cu²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)
Zn²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)
Ni²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)
Cr²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)
Pb²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)
Cd²⁺	mg/L	3111 B	APHA (2005)

Fonte: o autor (2013).

4.2 Experimentos em Fluxo Contínuo em reator anaeróbio operado para produção de sulfeto biogênico

Foi operado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente em diferentes condições ambientais com vistas a servir como fonte de sulfeto biogênico para os experimentos univariacionais, em que a influência do tempo de reação, razão molar

metal/sulfeto e fonte de sulfeto (químico e biogênico) na eficiência de remoção dos metais pesados foram avaliadas.

4.2.1 Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)

O teste de atividade metanogênica específica (AME) avalia a capacidade de um dado inóculo produzir metano a partir da degradação de um substrato. Com a existência de muitos protocolos que descrevem diversas metodologias para os testes de AME, a comparação dos dados presentes na literatura torna-se difícil. Nesse trabalho, optou-se por seguir a metodologia proposta por Nieto (2006) e Angelidaki *et al.* (2009), conforme se segue:

Inicialmente foi caracterizado o lodo (inóculo) em relação aos sólidos em suspensão (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV), o qual foi coletado de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) da estação de tratamento de efluentes Aracapé II, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), localizada no município de Fortaleza, Ceará;

- a) o lodo foi diluído para uma concentração em torno de 5g SSV/L;
- b) foi adicionado glicose em quantidade necessária para obter uma concentração final de 2,5 g DQO/L (relação alimento/microrganismo (A/M) em torno de 0,5). Uma amostra sem fonte de carbono foi também adicionada ao teste como controle endógeno;
- c) acrescentou-se macro e micronutrientes em quantidades suficientes para que não houvesse limitação do crescimento microbiano, conforme as especificações de concentrações mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3;
- d) o pH das soluções foram ajustados para 6,8 a 7,2 com soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração de 1 mol/L;
- e) adicionou-se o tampão de bicarbonato numa concentração de 1 g de NaHCO₃ para cada litro de meio basal e, em seguida, verificou-se novamente o pH;
- f) uma alíquota de 50 mL das amostras foram transferidas para frascos de vidro de 110 mL, previamente calibrados, sendo em seguida lacrados com septos de borracha e prendedores em alumínio;
- g) embora ESTRADA-VÁZQUEZ *et al.* (2001) tenham concluído que a biomassa anaeróbia é resistente à presença de oxigênio quando não há ausência de substrato, optou-se pela manutenção do ambiente anaeróbio

dentro dos frascos. Por isso, foi realizada a purga do gás dentro dos frascos com N₂ grau FID por 1 minuto;

- h) todos os testes foram realizados em triplicata, sendo os frascos incubados em um shaker orbital, MA-420 Marconi, mostrado na Figura 4.4, por um período de cerca de 30 dias, sob condições controladas de temperatura (35°C) e agitação (200rpm);
- i) após os testes foram determinadas as concentrações de SSV e o pH das garrafas.

Tabela 4.2 – Concentrações dos reagentes na solução de macronutrientes.

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH ₄ Cl	280
K ₂ HPO ₄	250
MgSO ₄ .7H ₂ O	100
CaCl ₂ .6H ₂ O	10

Fonte: Dos Santos (2005).

Tabela 4.3 – Concentrações dos reagentes na solução de micronutrientes.

Nutriente	Concentração (mg/L)
H ₃ BO ₃	50
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
ZnCl	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	92
NaSeO ₃ .5H ₂ O	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Nota: adicionava-se 1 mL de solução de micronutrientes para cada litro de meio basal.

Fonte: Dos Santos (2005).

A determinação da quantidade de biogás produzida foi realizada por método manométrico, onde, mantendo-se constantes a temperatura e o volume da fase gasosa (*headspace*) do frasco de reação, o volume de biogás produzido corresponde ao acréscimo da pressão dentro do frasco, sendo medido com o auxílio de leitores de pressão (Figura 4.5).

O biogás foi caracterizado e quantificado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo GC 17A, marca Shimadzu, ilustrado na Figura 4.6, acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD), cujas condições de análise estão especificadas na Tabela 4.4.

Figura 4.4 - Equipamento utilizado na realização do teste de AME.



Fonte: o autor (2013).

Figura 4.5 – Transmissor de pressão utilizado no teste de AME.



Fonte: o autor (2013).

Figura 4.6 – Cromatógrafo GC-TCD utilizado para a determinação e quantificação do metano e gás carbônico no biogás.



Fonte: o autor (2013).

Tabela 4.4 – Condições cromatográficas do GC/TCD utilizadas na análise do biogás no teste de AME.

Parâmetros GC-TCD	
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Volume de injeção (mL)	1
Temperatura do injetor (°C)	40
Gás de arraste	He
Fluxo na coluna (mL/min)	0,7
Temperatura do forno (°C) ^a	50
Temperatura do detector (°C)	200
Tempo de corrida (min)	5

Nota: ^a programação de temperatura isotérmica.

Fonte:(CARNEIRO, 2012).

A curva de calibração para a quantificação do biogás foi realizada fazendo-se diluições sucessivas de uma mistura gasosa de CH₄ e CO₂ (60:40 em massa, White Martins) com o ar. As diluições eram realizadas em bulbo de vidro para amostragem de gás, marca Supelco, com capacidade de 125 mL e os analitos foram separados em uma coluna Rt-

QPLOT (PEG Modificado com Ácido Nitrotereftálico) da Restek, com 30 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro interno.

O valor da AME foi dado em função da DQO convertida em metano (g DQO/g SSV·d), conforme a Equação 4.1.

$$AME = \frac{\frac{V_{CH_4}}{t}}{FC \cdot SSV \cdot \frac{V_{liq}}{1000}} \quad (4.1)$$

Onde: V_{CH_4} é o volume de metano produzido durante o tempo do experimento, em mL; t é o tempo de duração do teste, em dias; FC é o fator de conversão estequiométrico (390 mL de CH_4 /g DQO_{rem}); SSV é massa estimada de microrganismos presentes na amostra analisada, em g SSV/L; e V_{liq} é o volume de amostra (lodo + meio basal) utilizado no teste de AME, em mL.

4.2.2 Inóculo

A biomassa utilizada como inóculo nos reatores foi a mesma descrita no teste da AME. O lodo de inóculo, parcialmente granular, foi caracterizado por meio da análise de sólidos suspensos voláteis (SSV), de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.2.3 Efluente sintético

O efluente sintético era composto por água, meio basal (nutrientes), tampão, fonte de carbono (doador de elétrons) e fonte de sulfato. O meio basal era composto pelas soluções de macro e micro nutrientes nas concentrações descritas na seção 4.1. Visando manter o pH do reator próximo à neutralidade, adicionou-se bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) na proporção de 1g de $NaHCO_3$ para cada 1g de DQO aplicada (DOS SANTOS, 2005). O etanol (C_2H_6O) foi utilizado como fonte de carbono a fim de manter uma concentração de 2 g DQO/L. O sulfato foi adicionado na forma de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro (99%, Vetec, Brasil) a fim de obter concentrações de sulfato de até 400 mg/L.

4.2.4 Confeção do reator e operação

O reator utilizado neste estudo foi do tipo UASB modificado, com volume total, útil e de *headspace* de 3,5; 2,7 e 0,8 litros, respectivamente, e dimensões: diâmetro interno de 60 mm no compartimento de digestão e 320 mm no compartimento de decantação, altura total de 82 cm (41 cm em cada compartimento), confeccionado em tubo de acrílico e conexões de PVC, sem o separador trifásico convencional, e com a inserção de um tubo em “L” (semelhante a um piezômetro) para a saída do efluente do sistema.

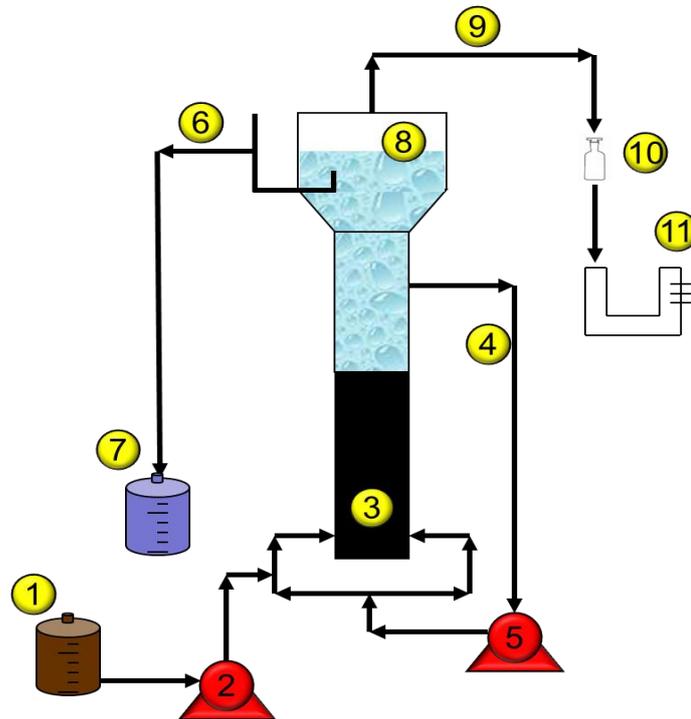
Adicionalmente, o reator foi dotado de um sistema de recirculação de efluente a fim de aumentar a velocidade ascensional do afluente, minimizar a formação de caminhos preferenciais e facilitar o desprendimento do biogás gerado na manta de lodo, evitando a perda de biomassa do sistema através do efluente devido ao efeito pistão. Para essa recirculação foi utilizada uma bomba dosadora (ProMinent, modelo Concept Plus).

Utilizou-se uma mangueira de *tygon* na coleta de biogás, pois estes possuem uma baixa permeabilidade, impedindo a entrada de ar no sistema e também que haja permeabilidade seletiva de algum componente do biogás, o que garante que a concentração medida seja realmente o que está sendo produzido. Para o bombeamento do afluente e coleta do efluente dos reatores foi utilizada mangueira plástica transparente comum. Na Figura 4.7 é ilustrado o desenho esquemático deste sistema reacional.

O afluente foi armazenado num reservatório polimérico com volume total de aproximadamente 20 litros, mantido em refrigeração a uma temperatura aproximada de 5°C, visando evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura. A alimentação deu-se pela utilização de uma bomba peristáltica (Gilson, modelo Minipuls 3) com alimentação média de 3 L/d (TDH = 24 h), mantida a temperatura ambiente de 28°C ± 2°C. A Figura 4.8 representa o acondicionamento do reservatório do afluente alimentado e a Figura 4.9 mostra a bomba de alimentação utilizada.

O volume de biogás produzido foi monitorado diariamente utilizando um medidor de gás que registrava em um quadro elétrico a quantidade de pulsos gerados. Este volume diário era determinado pelo deslocamento de uma coluna de líquido contido num recipiente, previamente calibrado. O recipiente utilizado para medição de biogás está mostrado na Figura 4.10.

Figura 4.7 – Desenho esquemático do reator anaeróbico utilizado durante o experimento em fluxo contínuo.



Nota: 1- Tanque afluente; 2- Bomba peristáltica de alimentação; 3- Reator UASB; 4- Linha de recirculação; 5- Bomba de recirculação; 6- Linha de efluente; 7- Tanque efluente; 8- Headspace do reator; 9- Linha de biogás; 10- Amostrador de biogás; 11- Medidor de biogás.
 Fonte: o autor (2013).

Figura 4.8 – Sistema de condicionamento do afluente (refrigerador + reservatório).



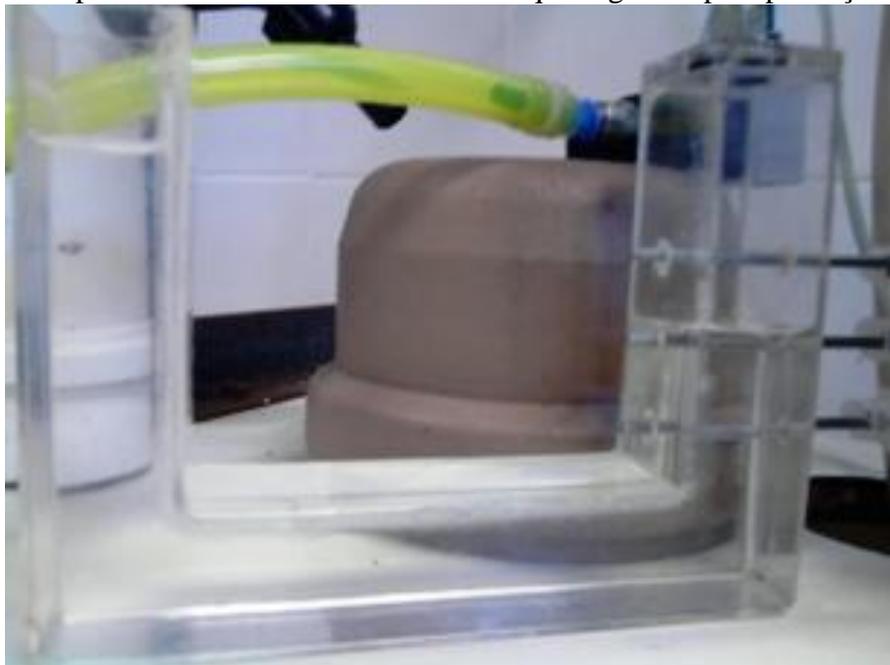
Fonte: o autor (2013).

Figura 4.9 – Bomba utilizada na alimentação do reator anaeróbio.



Fonte: o autor (2013).

Figura 4.10 - Recipiente usado no deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás.



Fonte: o autor (2013).

O quadro elétrico registrava o pulso (sinal) sempre que a produção de biogás era suficiente para deslocar a coluna de líquido no recipiente até o sensor de nível, onde uma eletroválvula de três vias, que conectava o quadro e o recipiente, abria e gerava o sinal elétrico relativo ao volume de líquido deslocado correspondente ao volume de biogás gerado. O quadro elétrico para registro dos pulsos está representado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Quadro elétrico para contagem dos pulsos gerados pelo deslocamento do líquido gerado pela produção de biogás.



Fonte: o autor (2013).

O biogás foi caracterizado e quantificado por cromatografia gasosa, conforme a metodologia apresentada na seção 4.1. Para a complementação desta caracterização foi realizada a detecção de amônia e gás sulfídrico por meio de um medidor individual de gás (Dräger X-am 5600), com capacidade para detectar três gases diferentes simultaneamente. A análise dava-se pela diluição em ar de 5 mL do biogás coletado diretamente do reator em um bulbo de vidro de 125 mL, como mostrado na Figura 4.12. Um suporte vinha acoplado ao medidor individual de gás que o conectava ao bulbo de vidro, onde uma bomba succionava o gás aprisionado no bulbo até o detector, onde era feita a leitura das concentrações dos gases.

Figura 4.12 - Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH_3 e H_2S .



Fonte: o autor (2013).

O sistema operou em 3 fases distintas, incluindo a partida (período de aclimatação) do reator, fase I. Alguns parâmetros operacionais de cada fase podem ser observados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Duração das fases e parâmetros operacionais do reator.

Fase	Parâmetros operacionais		
	I	II	III
Duração da fase (dias)	65	21	206
SO_4^{2-} (mg/L)	-	200	400
Substrato (mg DQO/L)	2000	2000	2000
DQO/ SO_4^{2-}	-	10	5
TDH (h)	24	24	24

Fonte: o autor (2013).

A primeira fase (Fase I), correspondente ao período de aclimatação do lodo, foi realizada no período de 05/04/2012 a 09/06/2012. Nesta etapa, não houve adição de Na_2SO_4

ou qualquer outra fonte de sulfato, somente o etanol como única fonte de carbono e energia, o qual apresentava uma DQO equivalente a 2.000 mgO₂/L.

Após a obtenção de condições operacionais estáveis, ou seja, quando o reator entrou na fase estacionária, finalizando o período de aclimatação, o efluente sintético contendo o Na₂SO₄, com concentração aproximada de 200 mg/L, foi adicionado, dando início a Fase II, que se desenvolveu no período de 10/06/2012 a 30/06/2012. Nota-se que essa fase é de curta duração, pois o único objetivo dela era promover a transição da Fase I para a Fase III, onde o reator saiu de condições predominantemente metanogênicas para condições sulfetogênicas. O etanol continuou sendo introduzido nessa fase à mesma concentração, a fim de obter a mesma DQO afluente da Fase I.

Nestas duas primeiras etapas operacionais, Fase I e Fase II, a estabilidade do reator foi determinada pela avaliação da variação dos percentuais de remoção de DQO e de sulfato, respectivamente.

A Fase III ocorreu no período de 01/07/2012 a 22/01/2013. Nesta fase, as condições operacionais e concentrações de reagentes foram mantidas as mesmas da fase anterior, com exceção da concentração de Na₂SO₄, a qual foi duas vezes maior.

4.2.5 Análises

Os parâmetros avaliados nas amostras afluente e efluente durante todo o período de operação do reator, bem como os métodos utilizados para a obtenção desses parâmetros são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros monitorados durante a operação dos reatores e os métodos analíticos utilizados.

Parâmetro	Unidade	Frequência de análise	Método	Referência
Temperatura	°C	Diário	2550 B	APHA (2005)
pH	-	3 vezes/semana	4500-H-B	APHA (2005)
DQO filtrada	mg O ₂ /L	3 vezes/semana	5220 C	APHA (2005)
SST	mg/L	2 vezes/semana	2540 D	APHA (2005)
SSV	mg/L	2 vezes/semana	2540 E	APHA (2005)
SSF	mg/L	2 vezes/semana	2540 E	APHA (2005)
SO ₄ ²⁻	mg/L	3 vezes/semana	4500-SO ₄ ²⁻ E	APHA (2005)
S ²⁻	mg/L	3 vezes/semana	4500-S ²⁻ F	APHA (2005)
Biogás	%	3 vezes/semana	Cromatografia	Carneiro (2012)

Fonte: o autor (2013).

4.3 Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram adquiridos com grau analítico e sem purificação adicional. O cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto de zinco (ZnCl_2), da Vetec Química Fina, e o cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., tinham pureza de 99,0%, 97,0% e 97,0%, respectivamente. O bicarbonato de sódio (NaHCO_3), utilizado como tampão, foi da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., e o Na_2S , como fonte de sulfeto, foi da Eudes Distribuidora de Insumos Farmacêuticos, e tinham pureza 99,7% e 98%, respectivamente.

A partir destes reagentes, algumas soluções estoque foram preparadas em água ultra pura (sistema – *Milli-Q, Millipore*). Para os íons metálicos, uma concentração de 1000 mg/L foi adotada, enquanto a solução de bicarbonato teve concentração de aproximadamente 5000 mg/L e o sulfeto de sódio de 1600 mg/L. O Na_2S foi preparado sempre cinco minutos antes do início dos experimentos.

O programa Statgraphics ® Centurion XV (StatPoint, EUA) foi utilizado para análise estatística e modelagem da superfície de resposta a fim de conhecer a influência dos macro e micronutrientes na eficiência de remoção dos metais pesados cobre, zinco e níquel em efluentes sintéticos. Com isso, utilizou-se o planejamento fatorial (três fatores com dois níveis), incluindo três repetições no ponto central para avaliação do erro puro, totalizando onze ensaios, os quais foram realizados de forma aleatória. As variáveis utilizadas foram: concentração inicial de metal, concentração inicial de sulfeto e tempo de reação, cujos valores são apresentados na Tabela 4.7. As variáveis de resposta usadas foram as eficiências de remoção na ausência de macro e micronutrientes (experimento I), e na presença dos mesmos (experimento II).

Tabela 4.7 – Valores utilizados no planejamento fatorial para avaliação das eficiências de remoção na ausência e na presença de macro e micro nutrientes.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Me^{2+} (mg/L)	20	80	140
S^{2-} (mg/L)	20	40	60
Tempo (min)	1	5	9

Nota: Me^{2+} – concentração inicial do metal, S^{2-} – concentração inicial do sulfeto.

Fonte: o autor (2013).

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (28 ± 2 °C) utilizando garrafas de borosilicato de volume aproximado de 110 mL. A adição do sulfeto químico deu-se pela utilização de seringas a fim de minimizar possíveis perdas. No primeiro experimento, essas garrafas foram preenchidas, até um volume de 100 mL, com 0,2 g de bicarbonato de sódio e as respectivas quantidades de sulfeto e metal. No segundo experimento, a mesma quantidade de bicarbonato foi adicionada, juntamente com 1,0 mL da solução de macronutrientes, 0,1 mL de micronutrientes (descritos na seção 4.1.1) e as soluções de metal e sulfeto. Após o preenchimento, os frascos foram vedados e lacrados com tampas de borracha natural e mantidos sobre agitação constante de 120 rpm, em uma mesa agitadora Tecnal TE-140, durante ambos os experimentos. Quando o tempo de reação estipulado foi alcançado, uma alíquota de 10 mL da amostra foi retirada, com o auxílio de uma seringa, para análises de metais. Essas amostras foram filtradas através de uma membrana de fibra de vidro de 0,45 μm e então analisadas.

A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de remoção de metais foi realizada no Laboratório de Análises Traços (LAT) do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, em um espectrômetro de absorção atômica com chama (EAA), modelo AA240FS da marca VARIAN. A Tabela 4.8 apresenta as condições operacionais do EAA para cada íon metálico analisado.

Tabela 4.8 – Condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica (EAA).

Elemento	*Comprimento de onda (ηm)	*Faixa típica linear (mg/L)	Tipo de chama
Cu	324,7	0,5-5	AA
Zn	213,9	0,5-2	AA
Ni	232,0	0,5-5	AA

Nota: AA – Chama do tipo Ar/Acetileno; *Recomendação do manual do fabricante.

Fonte: Silva (2012).

4.4 Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico e biogênico

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram adquiridos com grau analítico e sem purificação adicional. O cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto de zinco (ZnCl_2), da Vetec Química Fina, e o cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., tinham pureza de 99,0%, 97,0% e 97,0%, respectivamente. O bicarbonato de sódio (NaHCO_3), utilizado como tampão, foi da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., e o Na_2S , como fonte de sulfeto, foi da Eudes Distribuidora de Insumos Farmacêuticos, e tinham pureza 99,7% e 98%, respectivamente.

A partir destes reagentes, algumas soluções estoque foram preparadas em água ultra pura (sistema – *Milli-Q, Millipore*). Para os íons metálicos, uma concentração de 1000 mg/L foi adotada, enquanto a solução de bicarbonato teve concentração de aproximadamente 5000 mg/L e o sulfeto de sódio de 1600 mg/L.

Os experimentos para determinação dos metais pesados foram realizados em duas etapas, onde a remoção de metais foi estudada a fim de avaliar o efeito da fonte de sulfeto sobre a precipitação de cobre, níquel e zinco, bem como o efeito de diferentes razões molares metal/sulfeto sobre a eficiência de precipitação. Todos estes experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) utilizando garrafas de borosilicato de volume aproximado de 110 mL. Na primeira etapa, as bateladas foram realizadas em meio a uma solução sintética, enquanto na segunda etapa, o efluente de um reator biológico de redução de sulfato foi utilizado.

Para a realização destas etapas experimentais, soluções estoque de metais (CuCl_2 , NiCl_2 e ZnCl_2), sulfeto (Na_2S) e bicarbonato (NaHCO_3) foram preparadas semanalmente. A experimentação foi realizada em duplicata com seis razões molares de metal/sulfeto variando de 0,5 a 2,0 (para as duas etapas), com uma razão molar bicarbonato/sulfeto constante de 4:1 (para etapa I), e nos tempos de reação de 15 e 30 min.

Para a primeira etapa, quantidades estequiométricas das soluções estoque de metal, bicarbonato e sulfeto foram adicionadas as garrafas a fim de obter as razões molares de 0,5; 0,7; 1,0; 1,6; 1,75 e 2,0, totalizando um volume reacional de 100 mL. A solução estoque de sulfeto foi adicionada com o a utilização de seringas a fim de evitar possíveis perdas, enquanto as demais foram adicionadas com pipetas de vidro. Por sua vez, para a segunda etapa, a solução estoque de metal foi adicionada ao efluente do reator anaeróbio a fim de obter as mesmas razões molares, no mesmo volume reacional de 100 mL. A Tabela 4.9 mostra as concentrações molares e mássicas de todas as soluções utilizadas nas duas etapas deste experimento.

Os frascos foram vedados e lacrados com tampas de borracha natural e colocados para agitação sobre uma mesa agitadora Tecnal TE-140 com rotação constante de 120 rpm. O pH das amostras foi medido após 1, 5, 15 e 30 min. Após 15 e 30 min, uma alíquota de 20 mL da amostra foi retirada, utilizando uma seringa, para análises de metais e DQO, e outra de 50 mL para a análise de sulfeto (para a segunda etapa – efluente de reator biológico). As amostras foram filtradas através de uma membrana de fibra de vidro de 0,45 μm e então analisadas. A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de

remoção de metais foi realizada conforme item 4.2., e as análises de DQO e sulfeto foram realizadas seguindo a metodologia apresentada no item 4.1.5.

Tabela 4.9 – Concentrações molares e mássicas das soluções utilizadas nos experimentos de precipitação de metais por sulfeto químico e biogênico.

Razão Molar		0,5	0,7	1,0	1,6	1,75	2,0
Etapa I (Sulfeto químico)	[Me ²⁺] (mmol/L)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Me ²⁺ (mg/L)	100	100	100	100	100	100
	[S ²⁻] (mmol/L)	3	2,14	1,5	0,94	0,86	0,75
	S ²⁻ (mg/L)	96	68,6	48	30	27,4	24
	[HCO ₃ ⁻] (mmol/L)	12	8,6	6	3,8	3,4	3
	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	1008	722,5	504	319,2	285,6	252
Etapa II (Sulfeto biogênico)	[Me ²⁺] (mmol/L)	0,15	0,22	0,31	0,5	0,53	0,61
	Me ²⁺ (mg/L)	10	14	20	32	35	40
	[S ²⁻] (mmol/L)	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
	S ²⁻ (mg/L)	10	10	10	10	10	10

Nota: [Me²⁺] – concentração molar dos metais pesados; Me²⁺ - concentração mássica dos metais pesados; [S²⁻] – concentração molar do sulfeto; S²⁻ - concentração mássica do sulfeto; [HCO₃⁻] – concentração molar do bicarbonato e HCO₃⁻ - concentração mássica do bicarbonato.

Fonte: o autor (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente galvanoplástico

A caracterização dos efluentes líquidos das indústrias de galvanoplastia apresenta um bom perfil do potencial poluente dessas empresas, identificando assim a presença dos elementos mais prováveis desta tipologia. A Tabela 5.1 mostra as análises realizadas e os resultados obtidos para as quatro indústrias visitadas. Pela observação desses dados, percebe-se que os efluentes estudados apresentam característica predominantemente ácida e inorgânica, com concentrações moderadas de sulfato e com concentrações majoritárias dos metais cobre, zinco e níquel, levando a utilização desses metais nessa pesquisa.

Tabela 5.1 – Caracterização dos efluentes de algumas indústrias de galvanoplastia.

Análises	Indústrias			
	Adriana Joias	Edivaldo Joias	Criativa Joias	SW Folheados
pH	3,5	4,1	5,5	3,8
Temperatura (°C)	27	26	26	26
DQO (mg/L)	76	55	183	189
Sulfeto (mg/L)	0,8	0,0	0,8	0,0
Sulfato (mg/L)	392,0	333,4	187,9	385,8
Amônia (mg/L)	0,53	1,2	2,2	0,54
Nitrito (mg/L)	0,21	0,18	0,23	0,19
[Cu²⁺] (mg/L)	35,1	57,56	44,18	63,4
[Zn²⁺] (mg/L)	0,88	1,56	0,25	10,88
[Ni²⁺] (mg/L)	0,07	19,10	1,60	6,49
[Cr²⁺] (mg/L)	ND	ND	ND	ND
[Pb²⁺] (mg/L)	ND	ND	ND	ND
[Cd²⁺] (mg/L)	0,02	0,04	0,03	0,11

Fonte: o autor (2013).

Pereira Neto *et al.* (2007) estudaram o efluente de uma indústria de galvanização de zinco a quente, localizada no estado de Minas Gerais, e obtiveram concentrações de ferro total de 90 g/L, zinco de 35 g/L, alumínio de 30 mg/L, níquel e cobre menores que 0,5 mg/L em um pH = 0,6.

5.2. Experimentos em Fluxo Contínuo

Como abordado anteriormente foi operado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente em diferentes condições ambientais com vistas a servir como fonte de

sulfeto biogênico para os experimentos univariacionais, em que a influência das condições operacionais tempo de reação (15 e 30 min), razão molar metal/sulfeto (0,5; 0,7; 1; 1,6; 1,75 e 2) e fonte de sulfeto (químico e biogênico) na eficiência de remoção dos metais pesados foram avaliadas.

Assim, será apresentado inicialmente o teste de AME utilizado para obtenção do volume de lodo adicionado no reator anaeróbio e comparação com a atividade de outros lodos anaeróbios, seguido dos resultados operacionais obtidos no sistema. É importante também notar que vários parâmetros operacionais de sistemas anaeróbios como alcalinidade a bicarbonato e AGV não foram medidos, haja vista que o foco principal era o sulfeto biogênico e não a digestão anaeróbia propriamente dita.

5.2.1 Avaliação do teste de AME

O lodo utilizado na inoculação dos reatores quando submetido ao teste de AME antes do início da operação já demonstrou moderada afinidade à glicose, o qual apresentou um valor médio de AME de 0,03g DQO/g SSV.d alcançada em menos de 1 dia, não se verificando uma fase lag muito bem definida. Tal valor foi inferior aos encontrados nos testes realizados por Souto *et al.* (2010), que obtiveram 0,11 g DQO/g SSV.d, e por Chamy e Ramos (2011), que obtiveram AME de dois lodos distintos, com valores de 0,14 e 0,17 gDQO/gSSV.d, respectivamente. O valor médio encontrado nesse trabalho ainda foi inferior a outros reportados no nosso laboratório com a mesma metodologia como Viana (2011), que obteve AME de 0,72 g DQO/g SSV.d e por Carneiro (2012) que obteve AME de 0,63 g DQO/g SSV.d.

5.2.2 Desempenho do reator anaeróbio produtor do sulfeto biogênico

O desempenho geral do sistema anaeróbio utilizado, em termos de remoção de DQO e sulfato, pH e produção de metano, é apresentado na Tabela 5.2. O reator se mostrou eficiente na remoção de matéria orgânica, com valores médios de remoção de DQO para as três fases acima de 80%, e na remoção de sulfato, com valores médios de redução de sulfato de aproximadamente 90% para as etapas II e III. Para a produção média de metano, os valores para todas as etapas foram inferiores a 0,250 L por g de DQO removida (L/g DQO_{rem}).

Ressalta-se que os valores médios, desvios-padrões e coeficientes de variância foram calculados tomando por base todos os dados obtidos em cada etapa.

Tabela 5.2 - Desempenho operacional do reator em termos de remoção de DQO, redução de sulfato e produção de metano.

Etapa		I	II	III
Condição Operacional				
Duração da fase (dias)		65	21	206
DQO/SO ₄ ²⁻		-	10	5
TDH (h)		24	24	24
Performance do Sistema				
pH	Efluente	7,3 (0,3) [4,6%]	7,7 (0,1) [1,4%]	7,4 (0,4) [5,4%]
	Afluente (mg/L)	2836 (389) [13,7%]	2518 (204) [8,1%]	1960 (497) [25,1%]
DQO	Efluente (mg/L)	734 (715) [97,3%]	323 (64) [19,8%]	333 (93) [27,8%]
	Eficiência (%)	74,4 (25,2) [33,9%]	87,8 (3,1) [3,5%]	82,9 (3,3) [3,9%]
SO₄²⁻	Afluente (mg/L)	-	217 (13) [6,2%]	410 (60) [14,7%]
	Efluente (mg/L)	-	15 (9) [63,7%]	19 (7) [37,2%]
	Eficiência (%)	-	93,2 (4,3) [4,6%]	95,4 (0,2) [0,2%]
CH₄	(L/d)	1,31 (0,7) [53%]	1,8 (0,3) [17,4%]	1,08 (0,4) [34,4%]
	(L/g DQO _{rem})	0,17 (0,11) [62,3%]	0,25 (0,04) [17,5%]	0,23 (0,09) [38,9%]

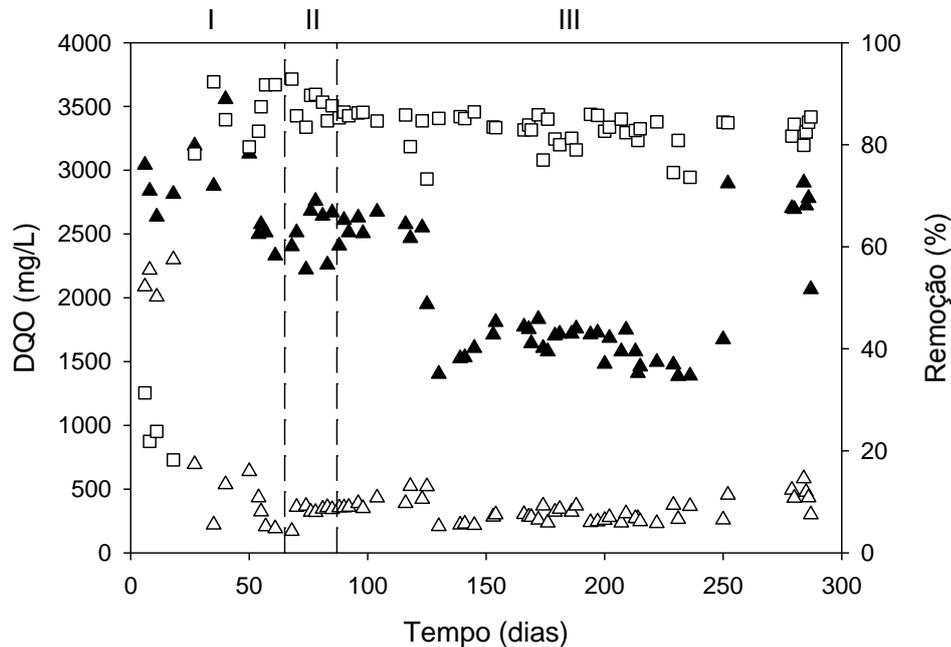
DQO, demanda química de oxigênio; DQO_{rem}, demanda química de oxigênio removida.

O desvio padrão é exibido entre parênteses e o coeficiente de variância entre colchetes.

Fonte: o autor (2013).

Os valores das concentrações de DQO afluente e efluente ao reator UASB, bem como a porcentagem de remoção de matéria orgânica para as três etapas experimentais são apresentados na Figura 5.1. Inicialmente, durante o período de partida do reator (etapa I), sob condições metanogênicas, quando era alimentado com afluente sem a adição de sulfato, ou seja, quando o etanol era a única fonte de carbono e energia, uma eficiência de remoção de DQO de 74,4% foi alcançada. No entanto, nesta fase ocorreu a maior instabilidade operacional, com um coeficiente de variância de 33,9%, tornando-se mais estável no restante das outras fases estudadas. Nessa etapa, a produção média de metano foi de 0,173 L por g de DQO removida.

Figura 5.1 - DQO afluente e efluente e eficiência de remoção.



▲, DQO afluente; △, DQO efluente; □, eficiência de remoção.

Fonte: o autor (2013).

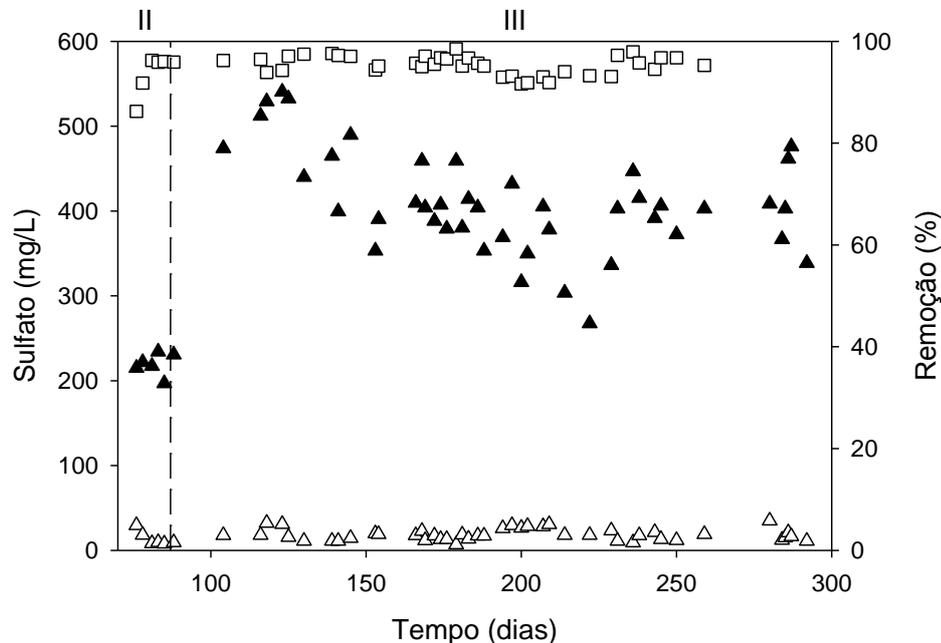
De acordo com Chernicharo (2007), para que um reator anaeróbio apresente um desempenho tido como ideal, a média de valores de pH do efluente deve estar próximo da faixa de 6,6 a 7,4. Como observado na Tabela 5.2, o sistema reacional obedece a essa condição, com pH na ordem de 7,4, o que favorece a todos os microrganismos anaeróbios presentes, principalmente os metanogênicos (SOMASIRI *et al.*, 2008). Verifica-se que a alcalinidade adicionada foi suficiente para a manutenção dessas condições de pH.

Os valores das concentrações de SO_4^{2-} afluente e efluente ao reator UASB, bem como a porcentagem de redução de sulfato para as etapas experimentais II e III são apresentados na Figura 5.2. Após a estabilidade operacional ser atingida, sulfato passou a ser alimentado juntamente com o etanol em uma relação DQO/ SO_4^{2-} de 11,6 (etapa II). Não se constatou fase *lag* no processo de redução desse aceptor de elétrons, e concentrações efluentes próximas a 25 mg/L foram obtidas, representando, assim, uma eficiência média de redução de sulfato de aproximadamente 93% (Tabela 5.2).

Provavelmente, bactérias redutoras de sulfato (BRS), como muitas espécies dos gêneros *Desulfovibrio* e *Desulfomicrobium*, já estariam presentes no lodo de inóculo utilizado neste trabalho, já que são capazes de utilizar etanol e outros compostos orgânicos como substrato em processos fermentativos e acetogênicos na ausência de sulfato (O'FLAHERTY *et al.*, 1999; MUYZER; STAMS, 2008). Portanto, isso explicaria a imediata redução de sulfato alcançada por lodos ou sedimentos não adaptados a sulfato quando suplementados

com esse acceptor de elétrons (O'FLAHERTY; COLLERAN, 1999; O'FLAHERTY *et al.*, 1999; MUYZER; STAMS, 2008).

Figura 5.2 – SO_4^{2-} afluyente e efluente e eficiência de redução de sulfato.



▲, SO_4^{2-} afluyente; △, SO_4^{2-} efluente; □, eficiência de redução de sulfato.
Fonte: o autor (2013).

Nessa etapa do processo, observou-se que a DQO efluente manteve-se abaixo dos 350 mg/L e que houve um acréscimo na eficiência de remoção de DQO (~87,8%), enquanto a sulfetogênese estava sendo estabelecida, mostrando que a introdução de sulfato não afetou negativamente o desempenho de remoção de DQO do reator. Isso pode ser explicado pela manutenção de uma alta atividade metanogênica dentro do reator (DAMIANOVIC; FORESTI, 2009). Segundo HULSHOFF POL *et al.* (1998), geralmente, não se verificam problemas no tratamento anaeróbico de águas residuárias quando uma relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ superior a 10 é utilizada, já que a concentração de H_2S no reator anaeróbico nunca excederá o valor crítico de 150 mg/L, concentração que pode causar inibição a diversos microrganismos. É importante ressaltar, que para a fase II a concentração de sulfeto no efluente não excedeu 25 mg/L, o que comprova claramente que não houve inibição dos microrganismos por sulfeto.

Os valores de eficiência de remoção de matéria orgânica foram similares aos obtidos por Damianovic e Foresti (2009) para adaptação de reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF), TDH = 12h e operado sob condições mesofílicas (30 °C), que obtiveram eficiências de redução de sulfato próximas a 100% para uma concentração afluyente de sulfato de 2000 mg/L e uma razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 3. No entanto, O'Flaherty e Colleran (1999),

utilizando um reator anaeróbio híbrido (TDH = 48 h), operado sob condições mesofílicas (35 °C), para o tratamento de água residuária sintética contendo uma mistura de AGV e etanol (12 g DQO/L, 6 g DQO/L d), constataram que a suplementação de sulfato em uma relação DQO/SO₄²⁻ de 3 causou uma redução da eficiência de remoção de DQO de 95% para 60%, comprovando que o excesso de sulfeto gerado pela redução de sulfato pode ter causado inibição as arqueas produtoras de metano.

Ainda com relação à sulfetogênese, é importante mencionar que, para a redução completa de 1 mol de SO₄²⁻ a S²⁻, são necessários 8 mols de elétrons (Equação 5.1), enquanto, para o consumo de 1 mol de O₂, que corresponde a 32 g de DQO, são necessários 4 mols de elétrons (Equação 5.2). Portanto, para cada 1 g de SO₄²⁻ reduzido a S²⁻, é consumido 0,67 g de DQO.



Logo, considerada a redução de sulfato obtida nessa etapa, em que 202 mg/L desse acceptor de elétrons foram removidos (Tabela 5.2), e uma eficiência de remoção de 93,2% foi alcançada, a sulfetogênese seria responsável, teoricamente, pelo consumo de 6,2% da DQO removida (~135 mg/L) e a metanogênese por 93,8% (~2.060 mg/L). Apesar disso, nessa etapa, não foi observada decréscimo equivalente na produção de metano, a qual permaneceu semelhante à da etapa anterior.

Por fim, na fase seguinte (etapa III) a concentração de sulfato foi dobrada, passando de 217 mg/L para 410 mg/L, conseqüentemente a razão DQO/SO₄²⁻ mudou de aproximadamente 12 para 5. Nessa etapa foi obtida uma eficiência de remoção de DQO de 82,9%. Mais uma vez, verificou-se que a qualidade do efluente permaneceu inalterada, em termos de DQO, em relação à etapa II.

Com relação à redução de sulfato, mesmo com uma concentração média afluyente 1,9 vezes maior, foram alcançadas concentrações efluentes de sulfato similares às da etapa II (~19 mg/L), resultando em uma eficiência média de 95,4% (Tabela 5.2), o que pode significar que o reator (microrganismos) não estava na plena capacidade de redução de sulfato, respondendo bem a um aumento de carga de 90%. Para essa eficiência, era esperado que apenas 83,9% da DQO removida fossem utilizados pela metanogênese, produzindo um volume teórico de metano próximo a 0,323 L/g DQO_{rem} a 28 °C. Porém, em relação à etapa II,

não se observou diferença significativa na produção de metano. Portanto, mais uma vez, não se evidenciaram sinais de inibição pelo sulfeto produzido na etapa III (~50 mg/L).

JEONG *et al.* (2009), entretanto, ao reduzirem a relação DQO/SO₄²⁻ de 10 para 5 em seu reator anaeróbio, passaram a observar severa inibição tanto na metanogênese quanto na sulfetogênese, muito provavelmente causada pelo sulfeto produzido (a partir de 2 g·L⁻¹ de sulfato), já que as eficiências de remoção de DQO e de redução de sulfato diminuíram de 68% para 30% e de 91% para 74%, respectivamente. Além disso, a produção de metano decresceu de 0,31 para 0,13 L/g DQO_{rem.}.

5.3. Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes

Como abordado anteriormente foi realizado um planejamento experimental multivariado cujos fatores estudados foram concentração de metal (20, 80 e 140 mg/L), concentração de sulfeto (20, 40 e 60 mg/L) e tempo de reação (1, 5 e 9 min), no processo de remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico, tanto na presença quanto na ausência de macro e micronutrientes.

A matriz dos experimentos e os resultados de eficiência de remoção, na ausência e na presença de macro e micronutrientes, para o cobre, o zinco e o níquel, obtidos a partir do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 5.3. De acordo com essa tabela, as melhores eficiências de remoção foram obtidas para o zinco tanto na ausência como na presença de macro e micronutrientes. Por sua vez, o cobre apresentou algumas eficiências de remoção bem baixas, principalmente em condições de supersaturação de sulfeto, devido principalmente à formação de partículas muito finas que não ficam retidas na membrana utilizada para a filtração. Essas eficiências de remoção, na ausência de macro e micronutrientes, variaram de 6,6% (para o cobre) até 99,7% (para o zinco); já na presença desses compostos, as eficiências de remoção estiveram entre 10,4% (para o cobre) e 99,45% (para o zinco). De forma geral, pode-se afirmar para o cobre que a presença de macro e micronutrientes elevou os valores de eficiência de remoção, enquanto para o zinco a mesma condição levou a eficiências de remoção mais baixas. Já para o níquel, não se pode afirmar algo parecido, visto que em alguns pontos as eficiências foram maiores e em outros foram menores.

As Figuras 5.3 a 5.8 mostram os diagramas de Pareto que foram gerados para cada metal, com intervalo de confiança de 95%, e as Figuras 5.9 a 5.14 os contornos das superfícies de resposta obtidos, a partir da Tabela 5.3.

De acordo com as Figuras 5.3 e 5.4, para o cobre, a concentração de metal teve um efeito positivo e foi o mais significativo tanto na ausência como na presença de macro e micronutrientes, ou seja, quanto maior a concentração de metal maior a eficiência de remoção obtida. Na ausência de macro e micronutrientes (Figura 5.3), a concentração de sulfeto foi o segundo fator mais significativo, exercendo uma influência negativa, isto é, para uma melhor eficiência de remoção menores concentrações de sulfeto são necessárias. Provavelmente, o fato de elevadas concentrações de sulfeto acarretarem na formação de partículas muito finas de CuS, que passam através da membrana de 0,45 μm , seja o responsável por esse efeito negativo na eficiência de remoção. Por outro lado, o tempo de reação praticamente não apresentou influência na eficiência de remoção, o que pode ser explicado pelo fato da reação entre os íons de cobre e os de sulfeto ser praticamente instantânea. Por outro lado, levando em consideração os efeitos secundários da Figura 5.3, as concentrações de cobre e de sulfeto apresentaram um efeito antagônico quando analisados em conjunto, ou seja, esses dois fatores influenciam a eficiência de remoção negativamente. Os outros fatores analisados dois a dois não apresentaram efeito significativo nas mesmas condições estudadas.

Já na presença de macro e micronutrientes (Figura 5.4), o tempo apresentou o efeito mais significativo depois da concentração de metal, sendo esse efeito positivo sobre a eficiência de remoção. Provavelmente, a adição de alguns íons, como Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , entre outros, presentes nos macro e micronutrientes, aumentou a competição com os íons de cobre pelo sulfeto disponível. Por sua vez, o sulfeto não se mostrou um fator influente na eficiência de remoção de metais, quando os macro e micronutrientes foram adicionados, possivelmente pela menor formação das partículas muito finas de CuS, que passam através da membrana de 0,45 μm , haja vista que uma parte do sulfeto foi utilizada para precipitação dos cátions presentes na solução. Quando analisada a influência dos efeitos secundários, a concentração de sulfeto e o tempo, bem como a concentração de cobre e o tempo, apresentaram um efeito sinérgico sobre a eficiência de remoção, isto é, estes fatores tiveram influência positiva, levando a melhores eficiências de remoção. Já as concentrações de cobre e sulfeto apresentaram um efeito antagônico, porém menor do que na ausência de macro e micronutrientes.

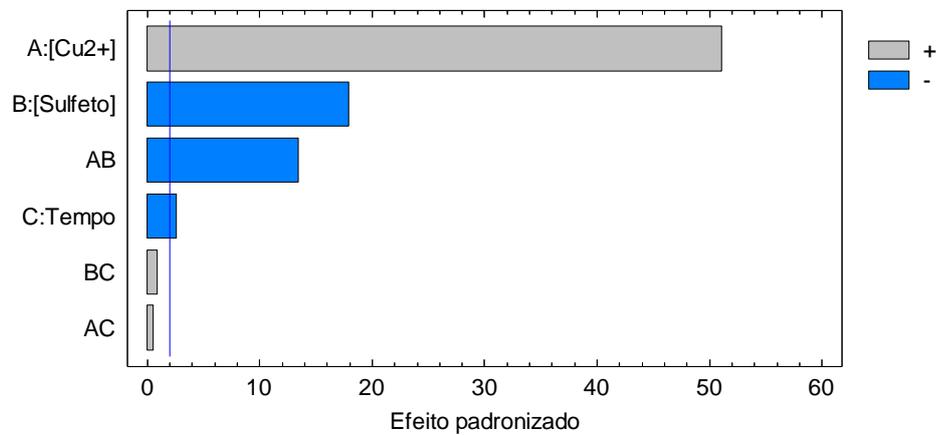
Tabela 5.3 – Matriz para o planejamento fatorial (2^3), com três pontos centrais, e eficiências de remoção obtidas, na ausência e presença de macro e micronutrientes, para os metais estudados.

Ensaio	Fatores			Cu		Zn		Ni	
	[Me ²⁺] (mg/L)	[S ²⁻] (mg/L)	t (min)	ER (%)	ER _M (%)	ER (%)	ER _M (%)	ER (%)	ER _M (%)
1	20	20	1	13,67	25,71	96,41	92,04	55,95	54,04
2	140	20	1	72,33	83,01	99,63	98,98	49,97	66,48
3	20	60	1	78,92	16,68	96,31	83,04	47,20	38,71
4	140	60	1	42,70	56,48	98,59	96,97	95,82	84,95
5	20	20	9	9,99	10,39	96,74	86,31	72,50	85,16
6	140	20	9	69,64	93,37	99,29	99,45	64,94	58,78
7	20	60	9	6,60	37,83	95,29	63,34	48,97	36,11
8	140	60	9	41,69	98,25	99,71	99,00	80,93	85,11
9	80	40	5	39,66	63,90	98,28	96,77	51,92	89,19
10	80	40	5	40,88	66,73	98,57	97,14	49,42	91,04
11	80	40	5	38,29	69,80	98,53	97,40	50,82	87,55

[Me²⁺], concentração de metal; [S²⁻], concentração de sulfeto; ER (%), eficiência de remoção sem macro e micronutrientes; ER_M (%), eficiência de remoção com macro e micro nutrientes.

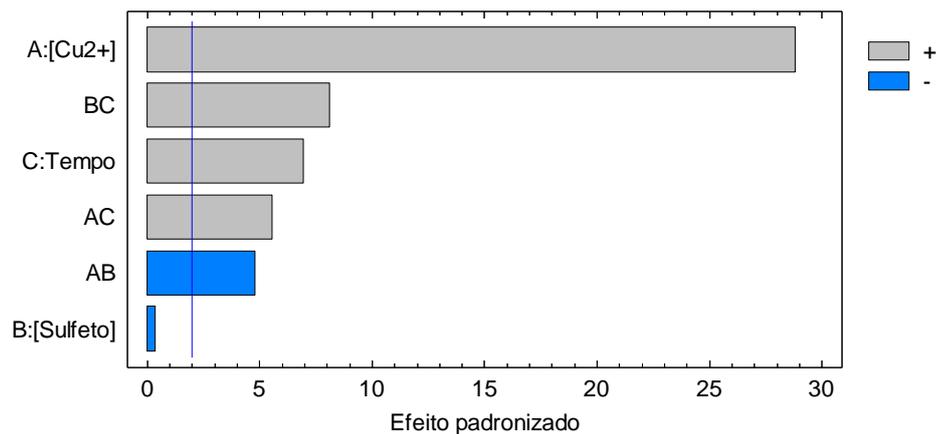
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.3 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o cobre na ausência de macro e micronutrientes.



Fonte: o autor (2013).

Figura 5.4 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o cobre na presença de macro e micronutrientes.

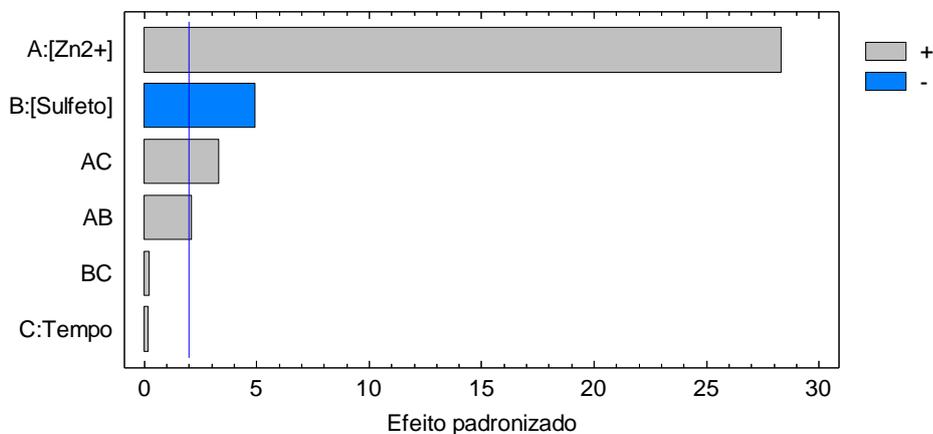


Fonte: o autor (2013).

Para o zinco, tanto na ausência como na presença de macro e micronutrientes (Figuras 5.5 e 5.6), a concentração de metal continuou a exercer a principal influência sobre as eficiências de remoção, sendo este efeito positivo. No diagrama de Pareto para a ausência de macro e micronutrientes (Figura 5.5), a concentração de sulfeto teve a segunda maior influência sobre a eficiência de remoção, sendo esse efeito negativo, porém o tempo de reação não apresentou significância alguma sobre essa eficiência. Já a concentração de metal e o tempo, quando analisados em conjunto, apresentaram um pequeno efeito sinérgico sobre a eficiência de remoção, bem como o efeito da concentração de metal e de sulfeto, que praticamente não apresentou significância.

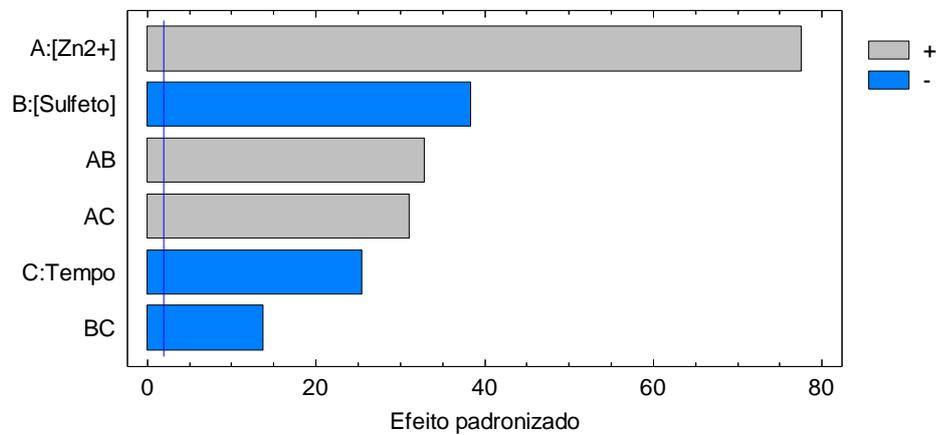
Já na Figura 5.6, onde a presença de macro e micronutrientes foi estudada, o sulfeto manteve-se com o mesmo comportamento observado anteriormente, porém o tempo de reação passou a influenciar a eficiência de remoção. Mais uma vez, provavelmente a presença de outros íons de metal na solução de macro e micronutrientes levou a dificultar o contato entre o S^{2-} e o Zn^{2+} . Portanto, provavelmente, o fator que mais influencia a eficiência de remoção de zinco seja a disponibilidade desses íons, uma vez que quanto maior a concentração desse metal maior a eficiência de remoção obtida, independente da presença ou não de macro e micronutrientes. Todos os efeitos secundários apresentaram significância sobre as eficiências de remoção, sendo o efeito conjunto da concentração de metal e da concentração de sulfeto do tipo sinérgico e o mais influente, e o da concentração de metal e o tempo também do tipo sinérgico, porém menos influente que o anterior. Por sua vez, a concentração de sulfeto e o tempo, apresentaram a menor influência sobre a eficiência de remoção, além disso, o efeito observado foi antagônico.

Figura 5.5 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o zinco na ausência de macro e micronutrientes.



Fonte: o autor (2013).

Figura 5.6 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o zinco na presença de macro e micronutrientes.

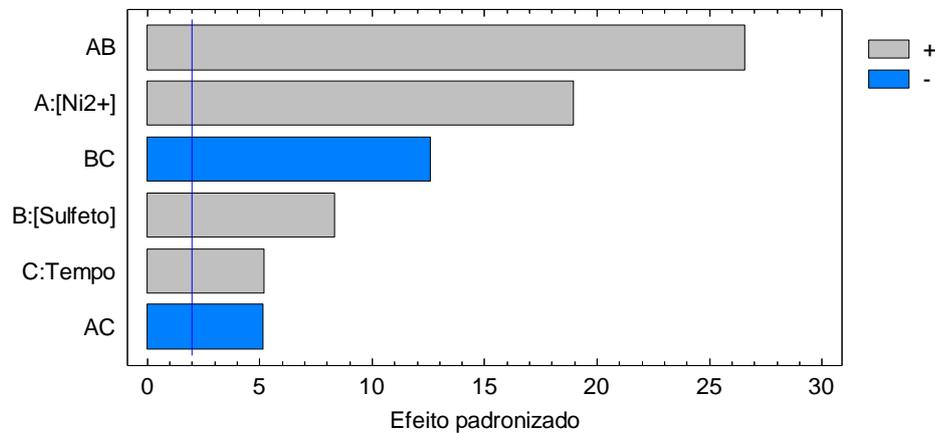


Fonte: o autor (2013).

Para o níquel, os digramas de Pareto na ausência e presença de macro e micronutrientes (Figura 5.7 e 5.8), mostram que, levando-se em consideração somente os efeitos principais, a concentração de metal continuou a exercer a maior influência sobre as eficiências de remoção, assim como foi para os outros metais. Uma análise da Figura 5.7, na ausência de macro e micronutrientes, mostra a concentração de sulfeto e o tempo de reação exercendo uma influência positiva sobre a eficiência de remoção de metais, sendo a concentração de sulfeto mais influente do que o tempo de reação. Por outro lado, na presença de macro e micronutrientes (Figura 5.8) a concentração de sulfeto passou a desempenhar um efeito negativo e menos significativo que o tempo de reação.

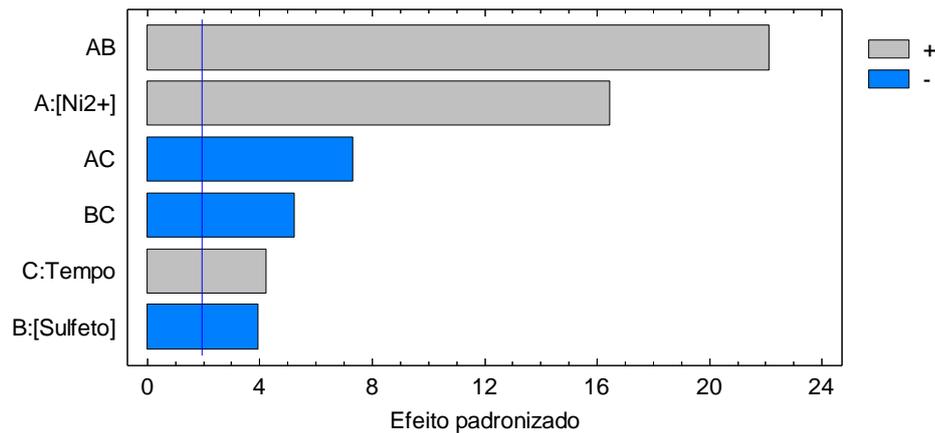
Por outro lado, quando os efeitos secundários são considerados, o efeito sinérgico entre a concentração de níquel e a concentração de sulfeto foi o mais influente sobre a eficiência de remoção de metais, tanto na ausência como na presença de macro e micronutrientes (Figuras 5.7 e 5.8). Pela Figura 5.7, a concentração de sulfeto e o tempo, em conjunto, afetaram negativamente a eficiência de remoção de metais, apresentando um efeito antagônico, sendo esse mesmo comportamento observado na presença de macro e micronutrientes (Figura 5.8), porém com menor influência. Já para a concentração de metal e o tempo, nas duas condições estudadas, o efeito observado sobre a eficiência de remoção foi antagônico, sendo mais influente na presença de macro e micronutrientes do que na ausência dessas substâncias.

Figura 5.7 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o níquel na ausência de macro e micronutrientes.



Fonte: o autor (2013).

Figura 5.8 – Diagrama de Pareto do planejamento fatorial para o níquel na presença de macro e micronutrientes.



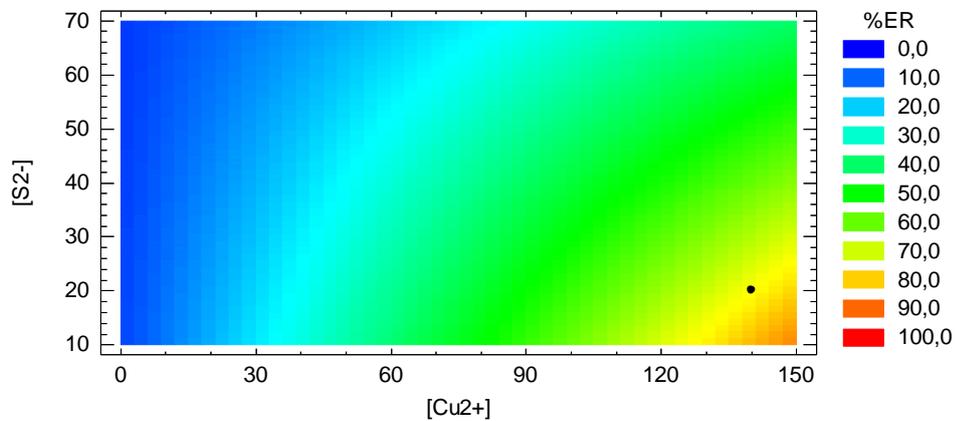
Fonte: o autor (2013).

Utilizando a otimização multivariada dos dados a fim de encontrar os fatores ótimos para eficiência de remoção, observou-se que a concentração de metal apresentou a maior influência sobre a resposta para todos os metais e em todas as condições estudadas. Como, para o cobre, o tempo de reação não teve grande influência na ausência de macro e micronutrientes, e a concentração de sulfeto não teve influência significativa na presença deles, optou-se por manter, no primeiro caso, o tempo de reação constante em 1 min, e no segundo caso, o sulfeto na concentração mínima de 20 mg/L. Os valores ótimos dos fatores estão apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10, que representam graficamente as Equações 5.3 e 5.4, onde, na ausência de macro e micronutrientes foram: $[Cu^{2+}] = 140 \text{ mg/L}$, $[S^{2-}] = 20 \text{ mg/L}$ e $t = 1 \text{ min}$ e, na presença foram: $[Cu^{2+}] = 140 \text{ mg/L}$, $[S^{2-}] = 20 \text{ mg/L}$ e $t = 9 \text{ min}$.

Vale salientar que apesar da igualdade nos valores ótimos obtidos para as concentrações de metal e sulfeto, na ausência e na presença de macro e micronutrientes, diferentes eficiências ótimas de remoção foram encontradas para os dois casos, sendo 74,1% e 96,6%, respectivamente.

$$\begin{aligned} \%ER = & 6,68738 + 0,590057*[Me^{2+}] - 0,0263073*[S^{2-}] - 0,587187*Tempo - \\ & 0,00513229*[Me^{2+}]*[Sulfeto] + 0,00110938*[Me^{2+}]*Tempo + 0,00501562*[S^{2-}]*Tempo \end{aligned} \quad (5.3)$$

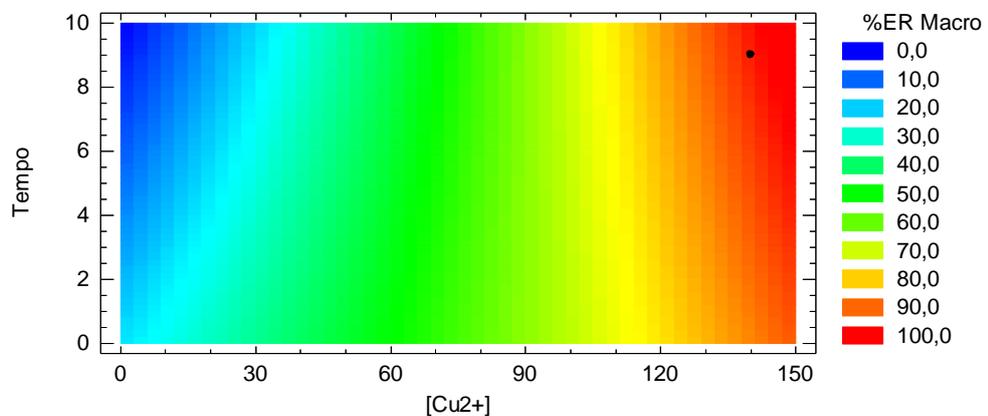
Figura 5.9 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do cobre na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min).



Fonte: o autor (2013).

$$\begin{aligned} \%ER \text{ Macro} = & 25,7345 + 0,547385*[Me^{2+}] - 0,216729*[S^{2-}] - 4,36042*Tempo - \\ & 0,00417292*[Me^{2+}]*[S^{2-}] + 0,0241146*[Me^{2+}]*Tempo + 0,106063*[S^{2-}]*Tempo \end{aligned} \quad (5.4)$$

Figura 5.10 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do cobre na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de concentração de S²⁻ (20 mg/L).

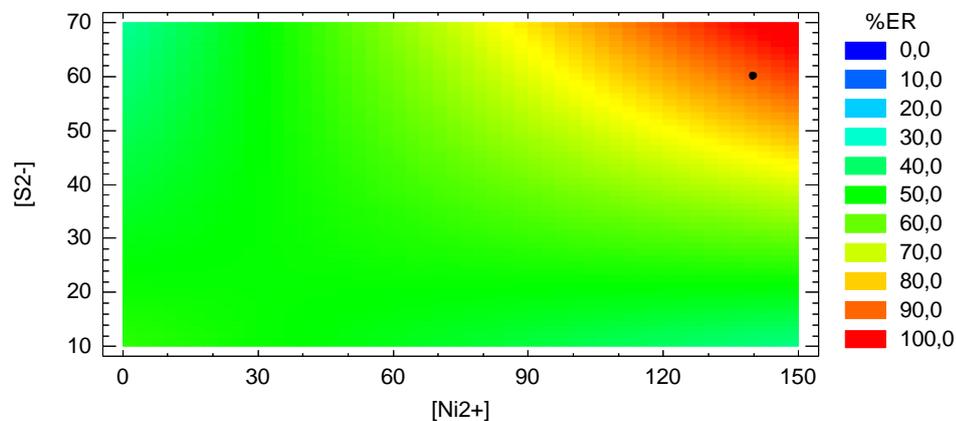


Fonte: o autor (2013).

Por outro lado, para o zinco e o níquel, observou-se que, em geral, o tempo exercia a menor influência sobre a eficiência de remoção, portanto optou-se por mantê-lo constante em 1 min. Feito isso, os valores ótimos obtidos para o níquel, mostraram-se invariáveis tanto na ausência como na presença de macro e micronutrientes, sendo eles $[\text{Ni}^{2+}] = 140 \text{ mg/L}$, $[\text{S}^{2-}] = 60 \text{ mg/L}$ e $t = 1 \text{ min}$, e as eficiências ótimas obtidas de 90,2% e 97,1%, respectivamente (Figuras 5.11 e 5.12, Equações 5.5 e 5.6). No caso do zinco, o valor ótimo da concentração de sulfeto foi alterado pela presença dos macro e micronutrientes, o que pode ser observado nas Figuras 5.13 e 5.14, obtidas das Equações 5.7 e 5.8. Com isso, na ausência dos macro e micronutrientes, os valores ótimos calculados foram $[\text{Zn}^{2+}] = 140 \text{ mg/L}$, $[\text{S}^{2-}] = 20 \text{ mg/L}$ e $t = 1 \text{ min}$, e na presença foram $[\text{Zn}^{2+}] = 140 \text{ mg/L}$, $[\text{S}^{2-}] = 44 \text{ mg/L}$ e $t = 1 \text{ min}$, sendo as eficiências ótimas 99,5% e 100%, respectivamente.

$$\begin{aligned} \%ER = & 52,9523 - 0,205*[\text{Me}^{2+}] - 0,250833*[\text{S}^{2-}] + 4,125*\text{Tempo} + \\ & 0,00980417*[\text{Me}^{2+}]*[\text{S}^{2-}] - 0,0095*[\text{Me}^{2+}]*\text{Tempo} - 0,06975*[\text{S}^{2-}]*\text{Tempo} \end{aligned} \quad (5.5)$$

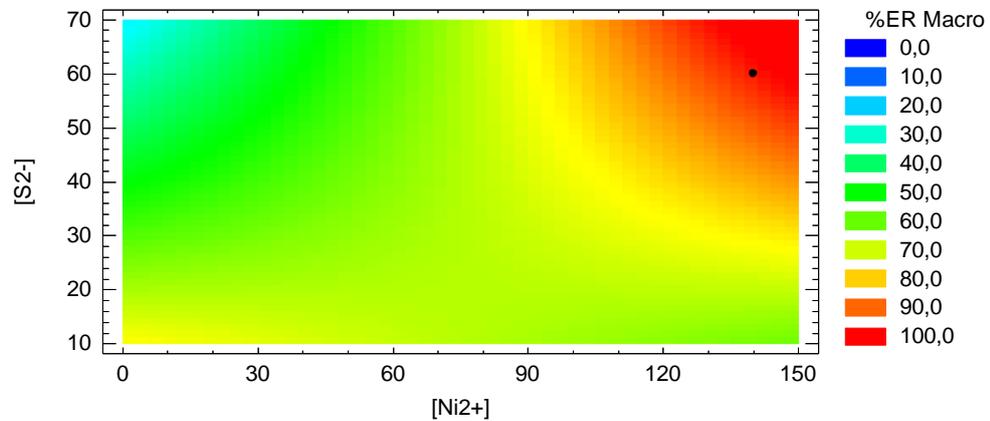
Figura 5.11 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do níquel na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min).



Fonte: o autor (2013).

$$\begin{aligned} \%ER \text{ Macro} = & 79,5137 - 0,191635*[\text{Me}^{2+}] - 0,830177*[\text{S}^{2-}] + 3,77437*\text{Tempo} + \\ & 0,0113729*[\text{Me}^{2+}]*[\text{S}^{2-}] - 0,0187812*[\text{Me}^{2+}]*\text{Tempo} - 0,0404063*[\text{S}^{2-}]*\text{Tempo} \end{aligned} \quad (5.6)$$

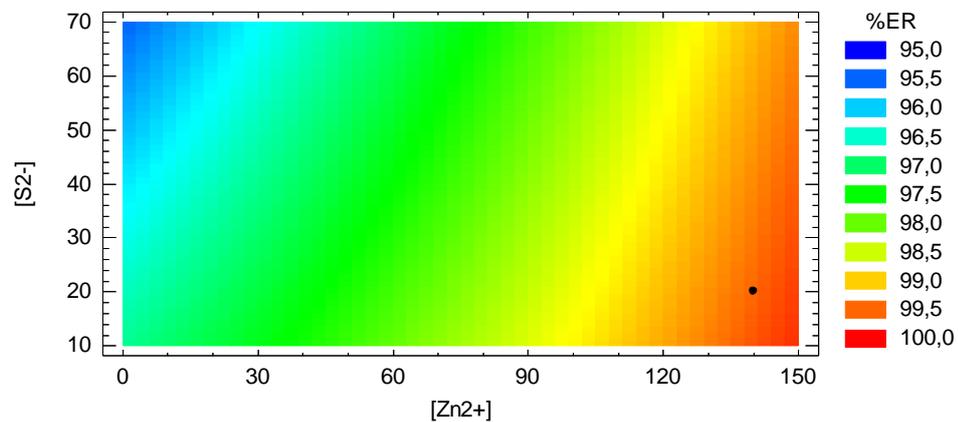
Figura 5.12 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do níquel na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min).



Fonte: o autor (2013).

$$\begin{aligned} \%ER = & 97,0416 + 0,018276*[Me^{2+}] - 0,0221719*[S^{2-}] - 0,0653125*Tempo + \\ & 0,000096875*[Me^{2+}]*[S^{2-}] + 0,000765625*[Me^{2+}]*Tempo + 0,000171875*[S^{2-}]*Tempo \end{aligned} \quad (5.7)$$

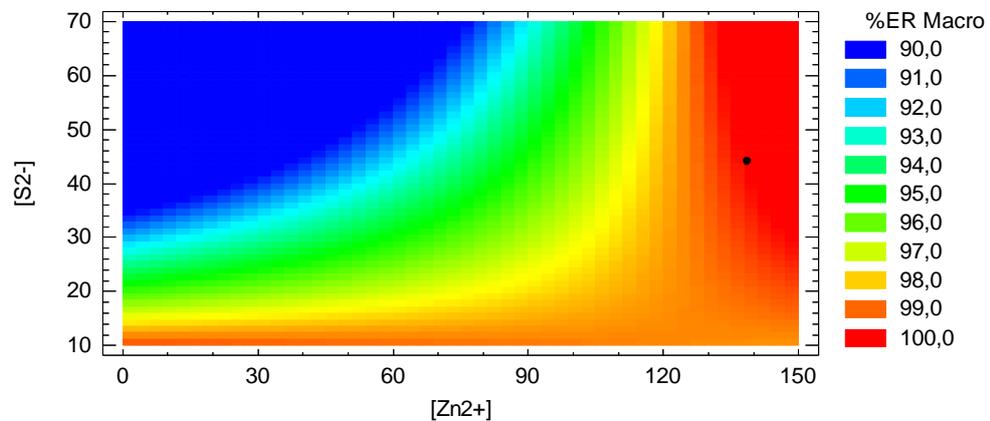
Figura 5.13 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do zinco na ausência de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min).



Fonte: o autor (2013).

$$\begin{aligned} \%ER \text{ Macro} = & 104,214 - 0,0505469*[Me^{2+}] - 0,364151*[S^{2-}] - 1,10469*Tempo + \\ & 0,00307396*[Me^{2+}]*[S^{2-}] + 0,0145469*[Me^{2+}]*Tempo - 0,0193906*[S^{2-}]*Tempo \end{aligned} \quad (5.8)$$

Figura 5.14 – Contorno da superfície de resposta para a remoção do zinco na presença de macro e micronutrientes com valor fixado de tempo de reação (1 min).



Fonte: o autor (2013).

5.4 Remoção dos metais cobre, zinco e níquel por sulfeto químico e biogênico

Foram avaliados em experimentos univariacionais a influência das condições operacionais: tempo de reação (15 e 30 min), razão molar metal/sulfeto (0,5; 0,7; 1; 1,6; 1,75 e 2) e fonte de sulfeto (químico e biogênico), na eficiência de remoção dos metais pesados.

Inicialmente, para a adição de cobre nos sistemas com solução sintética de sulfeto químico e bicarbonato, observou-se uma mudança de coloração brusca, indo de uma cor clara para um tom de marrom, conforme descrito na reação abaixo.



Essa mudança foi resultado da rápida reação entre cobre e o sulfeto químico, fato observado para todas as razões metal/sulfeto testadas. De acordo com Patrick *et al.* (1997), a coloração do precipitado inicialmente formado depende da concentração do metal na solução: marrom para concentrações baixas (0,5-5,0 mM); um floco azul/preto em concentrações intermediárias (≥ 10 mM) e um azul-escuro com um tom esverdeado em concentrações mais elevadas (50 mM).

Por outro lado, os experimentos com zinco e níquel mostraram uma tendência diferente. A adição desses metais na mesma solução não resultou em uma reação instantânea assim como não se observou uma mudança de coloração imediata. Essas observações para o cobre e zinco também foram verificadas por van Hille *et al.* (2004), que conduziram ensaios em batelada, utilizando o Na_2S e o efluente de um reator de redução de sulfato (pH – 7,8;

concentração de sulfeto = 33 mM e concentração de bicarbonato = 133,6 mM) como fontes de sulfeto, sendo que a reação do zinco na solução com sulfeto químico ocorria em cerca de dois minutos, com a formação de um precipitado coloidal branco, enquanto o níquel formava um precipitado preto, de acordo com as reações abaixo.



Ainda para a adição de cobre nos sistemas com sulfeto químico, em razões molares metal/sulfeto menores ou iguais a 1, observou-se que não foi possível a remoção eficiente do complexo formado de cobre metálico por filtração em membrana porosa de 0,45 µm. Porém, mais uma vez, o zinco e o níquel tiveram um comportamento diferente, já que os precipitados formados puderam ser imediatamente removidos por filtração. A confirmação desse fato pode ser dada pela Tabela 5.4, onde os valores de eficiência de remoção são dados para todas as razões molares trabalhadas. Mais uma vez o comportamento observado para o cobre e o zinco foi o mesmo obtido por van Hille *et al.* (2004). Por outro lado, Lewis e van Hille (2006), utilizando um reator de leito fluidizado (RLF) alimentado com baixa concentração de níquel (120 mg/L), com concentração de sulfeto de 93 mg/L e com tempo de retenção de 212 segundos, observaram a formação de uma quantidade significativa de particulados finos (*fines*) no sistema, em aproximadamente 10 min, o que resultou uma queda na eficiência de remoção por volta de 70%.

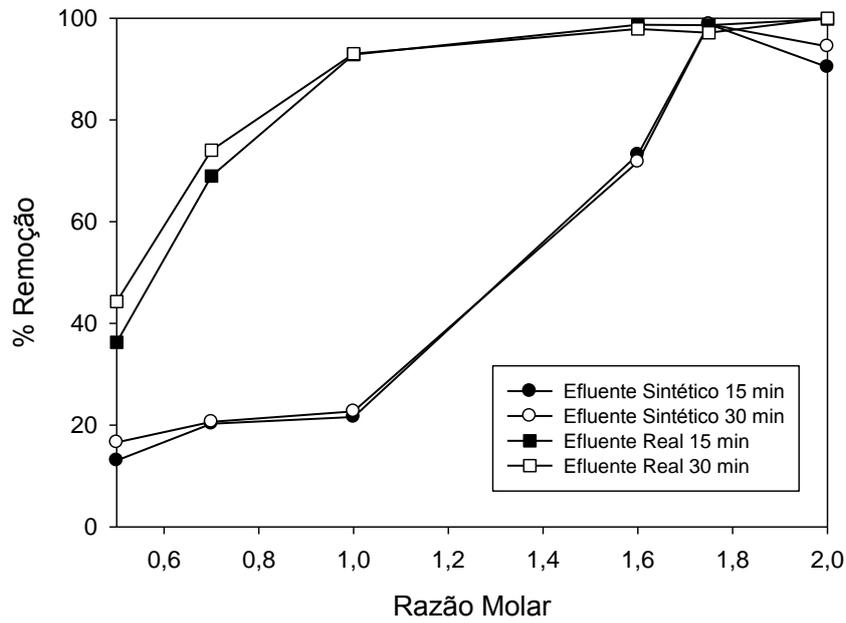
Os resultados de remoção obtidos nos experimentos em batelada para a precipitação de Cu, Zn e Ni, nos tempos reacionais de 15 e 30 min, utilizando o sulfeto químico e o biogênico são mostrados nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, respectivamente. Uma análise desses gráficos mostra que, em geral, a precipitação dos íons de cobre e zinco na solução, para a mesma fonte de sulfeto, não foi afetada pelo tempo de agitação a que foram submetidos para todas as razões metal/sulfeto testadas. A única discrepância significativa na eficiência de remoção de zinco ocorreu na razão de 1,6 quando o para o efluente sintético, onde uma diferença de aproximadamente 13% foi encontrada.

Tabela 5.4 – Eficiências de remoção nos efluentes com sulfeto químico (sintético) e biogênico (real) para os tempos de 15 e 30 min.

Razão		0,5		0,7		1,0		1,6		1,75		2,0	
Tempo (min)		15	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30
Cu - Eficiência (%)	Ef. Sintético	13,07	16,60	20,29	20,66	21,61	22,72	73,17	71,76	98,82	98,79	90,39	94,45
	Ef. Real	36,27	44,31	68,97	74,04	92,84	93,00	98,72	97,90	98,63	97,14	99,86	99,98
Zn - Eficiência (%)	Ef. Sintético	98,11	94,33	99,03	99,44	99,32	99,28	82,65	95,31	93,96	93,61	91,03	91,47
	Ef. Real	92,10	93,76	96,04	97,33	97,64	98,25	87,80	88,10	80,91	80,27	72,71	73,25
Ni - Eficiência (%)	Ef. Sintético	89,45	97,72	96,26	95,15	79,73	80,01	84,75	84,36	81,04	83,99	48,41	47,10
	Ef. Real	77,97	65,15	70,11	78,20	64,03	65,15	83,01	97,85	81,47	76,79	62,91	61,98

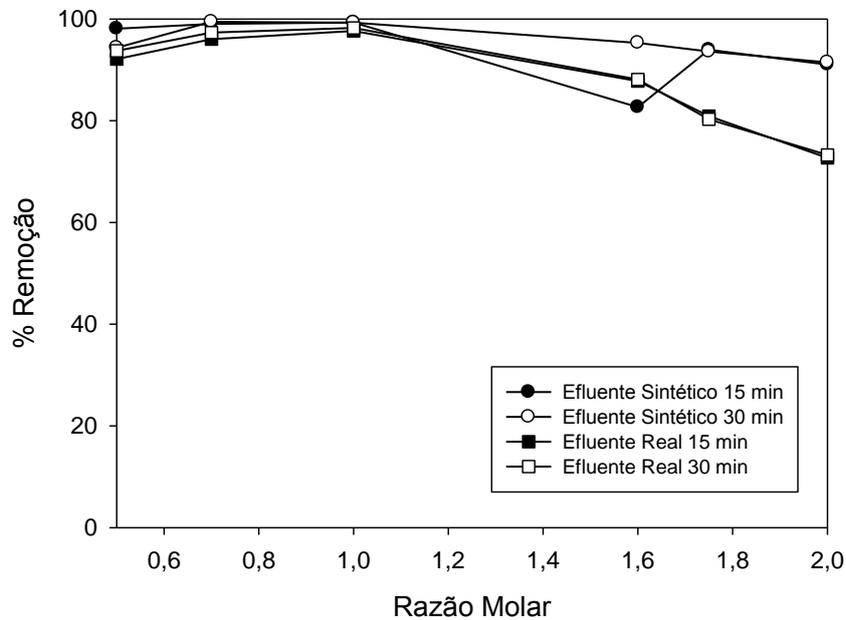
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.15 – Eficiências de remoção de cobre em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min.



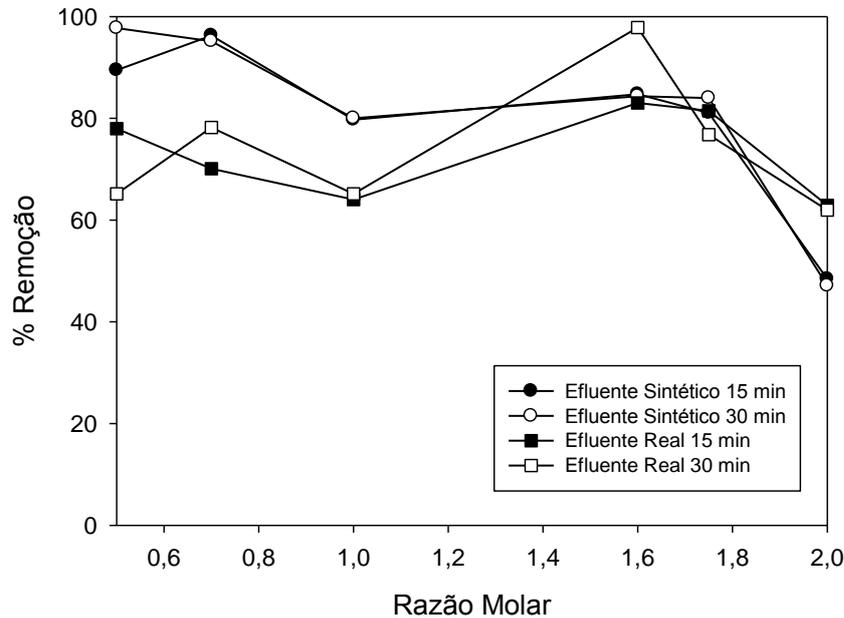
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.16 – Eficiências de remoção de zinco em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min.



Fonte: o autor (2013).

Figura 5.17 – Eficiências de remoção de níquel em função da razão molar em efluente sintético e real para os tempos de 15 e 30 min.



Fonte: o autor (2013).

Em relação à fonte de sulfeto, apesar das condições reacionais similares para ambos os sistemas, a tendência encontrada para a precipitação do cobre foi consideravelmente diferente da obtida para o zinco e o níquel, especialmente para as razões molares abaixo de 1,6 (Figura 5.15), já que diferenças na eficiência de remoção de até 71% foram encontradas, enquanto para o zinco essa diferença não passou de 20%, e para o níquel não passou de 23% (Tabela 5.4). Essa diferença de comportamento, onde a precipitação com sulfeto biogênico mostrou-se mais eficiente do que a com o sulfeto químico, pode ser atribuída à presença de ácidos orgânicos no efluente, principalmente acetato, e bicarbonato provenientes do crescimento dos microrganismos no reator.

Quando a razão molar esteve abaixo de 1,6, um significativo decréscimo na eficiência de remoção de cobre da solução foi observado para o sistema com sulfeto químico. Entretanto, para o sistema com sulfeto biogênico, não houve uma diminuição acentuada na eficiência de remoção de cobre, sendo obtidas remoções abaixo de 50% somente para a razão de 0,5 (Tabela 5.4). A diferença observada na eficiência de remoção de cobre do sistema com sulfeto sintético para o com sulfeto biogênico pode ser explicada pela formação de complexos de polissulfetos, partículas muito pequenas de sulfeto de cobre ($< 0,2\mu\text{m}$) (reação 5.12), que não puderam ser retidas na filtração, as quais são obtidas na presença de altas concentrações de sulfeto (condição de supersaturação). Por outro lado, quando a concentração de íons de

cobre foi muito superior a de íons sulfeto, o precipitado formado foi basicamente o CuS, conforme a reação 5.13.

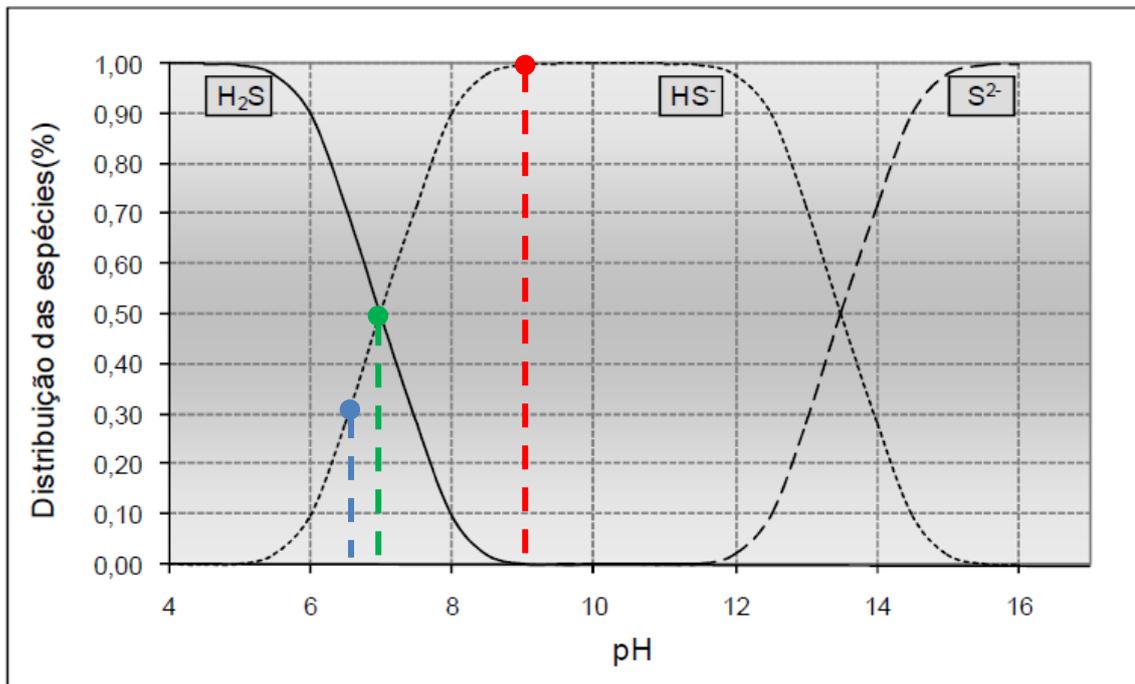


Entretanto, no sistema com fonte de sulfeto biogênico, a presença dos ácidos orgânicos no efluente do reator levou o fenômeno da supersaturação a ser observado somente em uma razão molar metal/sulfeto mais baixa (razão de 0,5). Segundo Mokone, van Hille e Lewis (2012), este comportamento pode ser explicado pela capacidade tamponante dos ácidos orgânicos em valores de pH mais baixos, levando o equilíbrio de especiação do sulfeto a produzir menor quantidade de HS⁻ (sulfeto reativo).

Pela Figura 5.18, quando o sulfeto de sódio foi adicionado ao sistema com íons de cobre, a fim de promover condições de supersaturação de S²⁻ (razões molares menores que 1,0), o pH foi alterado, saindo inicialmente de condições próximas a neutralidade e passando a valores superiores a 9,0 (Figuras 5.18 e 5.19). Esse aumento do pH foi devido a diminuição dos íons H⁺ e a formação dos íons HS⁻, que está descrito na reação de equilíbrio abaixo. Nessa faixa de pH, praticamente todo o sulfeto disponível está na forma de HS⁻ (sulfeto reativo), levando a formação de pequenos complexos de sulfeto de cobre.

Por sua vez, para o sulfeto biogênico, a presença de ácidos orgânicos mantém o pH reacional próximo a neutralidade, onde há um equilíbrio entre o sulfeto na forma molecular (H₂S) e o bissulfeto (HS⁻), conforme mostrado na Figura 5.20, levando à menor disponibilidade de HS⁻ no meio, diminuindo assim a formação das partículas muito finas de sulfeto de cobre. Esse comportamento foi observado também para o zinco e o níquel (Figuras 5.21 a 5.24), onde os pHs finais dos sistemas com sulfeto químico em função das razões molares, foram significativamente maiores do que nos sistemas com sulfeto biogênico.

Figura 5.18 – Distribuição das espécies de sulfeto em função do pH.



Fonte: Chernicharo (2007).

Por sua vez, o zinco não apresentou nenhum decréscimo significativo na eficiência de remoção, para qualquer dos dois sistemas, nas condições de excesso de sulfeto. Já para as razões metal/sulfeto acima de 1,0, o sistema com efluente sintético mostrou-se mais eficiente que o sistema com efluente real (Figura 5.16). Esse comportamento foi similar ao encontrado por Esposito *et al.* (2006) que, ao avaliar a influência do pH e dos constituintes do efluente de um reator UASB, observaram uma diminuição na eficiência de remoção de ZnS, ao utilizar sulfeto biogênico em detrimento do Na₂S. Segundo os autores, esta diminuição pode ser atribuída à presença de compostos com capacidade de quelação como o EDTA e o acetato, que podem competir com o sulfeto pelos íons Zn²⁺. A reação entre os íons de zinco e o acetato é mostrada abaixo.

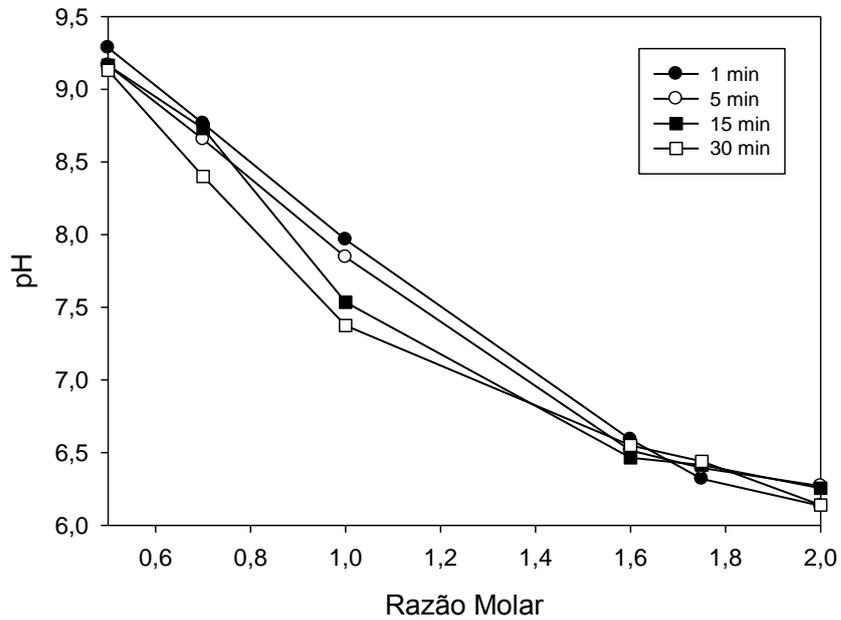


No caso do níquel, pode-se observar uma diferença na eficiência de remoção, entre os dois sistemas, nas razões molares menores que a estequiométrica, onde o sistema com efluente sintético apresentou melhores eficiências de remoção do que o sistema com efluente real. Esse comportamento foi antagônico ao do cobre para a mesma condição de excesso de sulfeto. Por sua vez, em condições de excesso de íons de níquel, as eficiências de remoção na

presença do sulfeto químico ou biogênico foram bem próximas, com exceção da razão molar de 2,0, onde uma diferença de 15% foi encontrada, tendo o efluente real apresentado melhor eficiência de remoção que o efluente sintético.

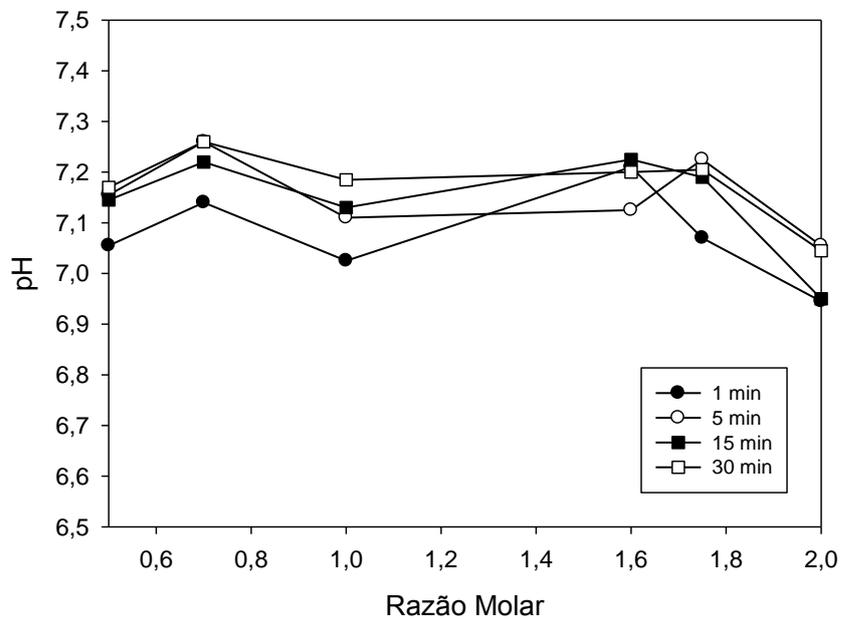
As diferenças na eficiência de remoção do processo e no pH, para o cobre e o zinco, nos dois sistemas, quando a razão molar metal/sulfeto esteve acima de 1, foi atribuída a diferença na quantidade de íons que foram precipitados da solução como hidróxido. Nessas razões, íons em excesso estiveram presentes nas soluções e, no caso do cobre, alguns deles foram precipitados como hidróxido de cobre ou hidróxido sulfato de cobre. Villa-Gomez *et al.* (2012) utilizaram modelagem termodinâmica, através do Visual Minteq ver. 3.0, e confirmaram que estes precipitados de cobre são menos solúveis que os correspondentes precipitados de zinco formados nesses valores de pH, levando a essa diferença nos dois sistemas.

Figura 5.19 – pH final em função da razão molar para o cobre em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



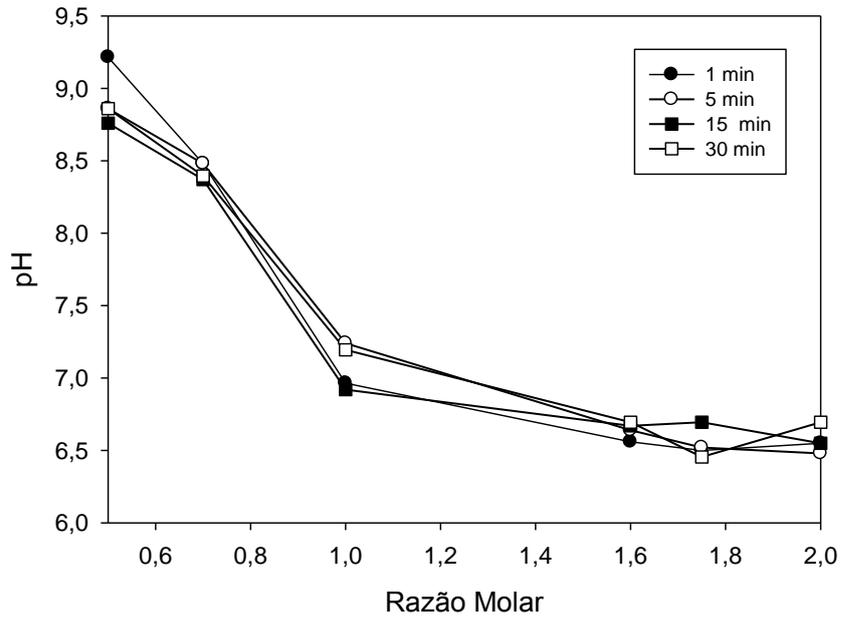
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.20 – pH final em função da razão molar para o cobre em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



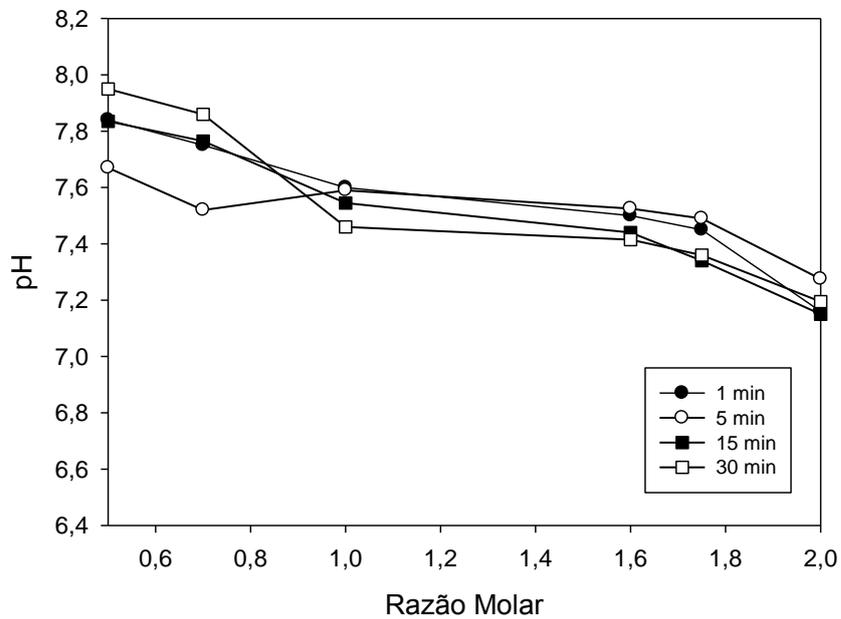
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.21 – pH final em função da razão molar para o zinco em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



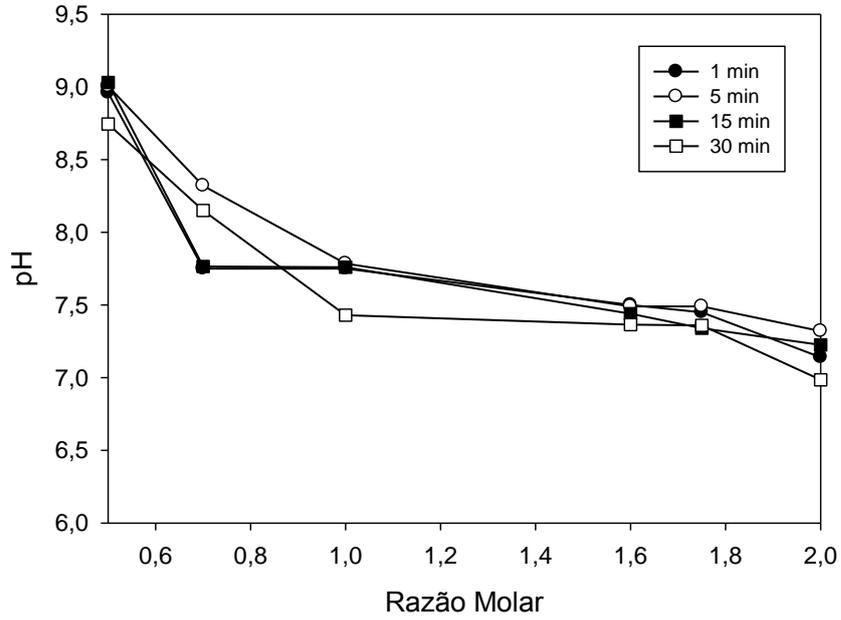
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.22 – pH final em função da razão molar para o zinco em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



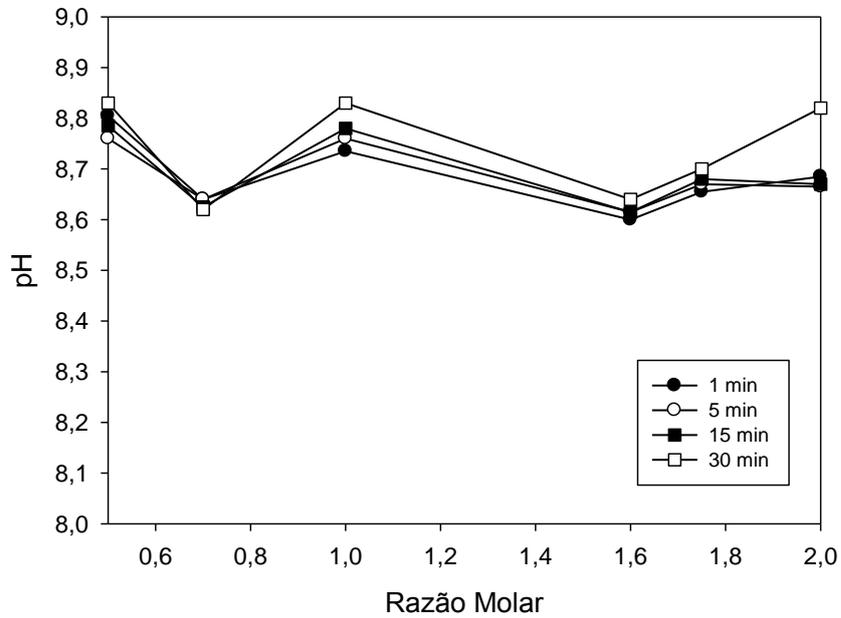
Fonte: o autor (2013).

Figura 5.23 – pH final em função da razão molar para o níquel em efluente com sulfeto químico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



Fonte: o autor (2013).

Figura 5.24 – pH final em função da razão molar para o níquel em efluente com sulfeto biogênico para os tempos de 1, 5, 15 e 30 min.



Fonte: o autor (2013).

6 CONCLUSÕES

Caracterizou-se os efluentes das indústrias de galvanoplastia, onde foram encontrados os metais cobre (35,1–63,4 mg/L), níquel (0,07-19,1 mg/L) e zinco (0,25-10,88 mg/L) como constituintes majoritários, e concentrações de sulfato (187,9-392,0 mg/L) e de sulfeto (0-0,8 mg/L).

O reator anaeróbio mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica (remoção de DQO > 80%) para as três fases estudadas. Para a remoção de sulfato, foram observadas eficiências de redução maiores que 90% para as fases II e III, mesmo quando a quantidade de sulfato dosada no sistema foi dobrada.

No estudo multivariado, as melhores eficiências de remoção foram obtidas para o zinco, tanto na presença como na ausência de macro e micronutrientes. De forma geral, a presença de macro e micronutrientes melhorou a eficiência de remoção para o cobre, enquanto para o zinco um efeito negativo foi observado.

Observou-se também que a concentração de metal apresentou a maior influência sobre a eficiência de remoção para todos os metais e em todas as condições estudadas.

Com a utilização da otimização multivariada, os pontos ótimos dos fatores a fim de obter as melhores eficiências de remoção de metais foram: para o cobre, na ausência de macro e micronutrientes $[Cu^{2+}] = 140$ mg/L, $[S^{2-}] = 20$ mg/L e $t = 1$ min, enquanto na presença foram: $[Cu^{2+}] = 140$ mg/L, $[S^{2-}] = 20$ mg/L e $t = 9$ min; para o níquel, nos dois casos estudados os valores ótimos foram: $[Ni^{2+}] = 140$ mg/L, $[S^{2-}] = 60$ mg/L e $t = 1$ min; já pra o zinco, na ausência dos macro e micronutriente, os valores foram: $[Zn^{2+}] = 140$ mg/L, $[S^{2-}] = 20$ mg/L e $t = 1$ min, por sua vez, na presença foram: $[Zn^{2+}] = 140$ mg/L, $[S^{2-}] = 44$ mg/L e $t = 1$ min.

Para os valores ótimos citados acima, as seguintes eficiências ótimas foram obtidas. Para o cobre, uma eficiência ótima de 74,1% foi encontrada na ausência de macro e micro nutrientes, e de 96,6% foi observada na presença dessas substâncias. Para o níquel essas eficiências ótimas foram de 90,2% e 97,1%, respectivamente, enquanto para o zinco foram de 99,5% e 100%.

Nos experimentos univariacionais, de forma geral, o tempo de agitação não apresentou influência sobre a eficiência de remoção de nenhum dos metais estudados, independente da fonte de sulfeto estudada.

Para o cobre, nos experimentos univariacionais com sulfeto químico, quando razões molares metal/sulfeto menores ou iguais a 1,0 foram estudadas, observaram-se valores

de eficiência de remoção muito baixos ($< 25\%$), enquanto com o sulfeto biogênico, para as mesmas razões, um acréscimo de até 70% na eficiência de remoção foi encontrado.

Para o zinco, quando razões molares acima de 1,0 foram estudadas, o sistema com sulfeto químico mostrou-se mais eficiente que o sistema com sulfeto biogênico, enquanto em razões menores que essa nenhuma diferença significativa foi observada.

Para o níquel, nas razões molares menores que 1,0, o sistema com sulfeto biogênico apresentou eficiências de remoção menores, quando comparado ao sistema com sulfeto químico. Por sua vez, na razão molar de 2,0, uma diferença de 15% na eficiência de remoção foi observada, tendo o sistema com sulfeto biogênico apresentado a melhor eficiência de remoção.

Assim, como conclusão geral pode-se observar que a remoção de metais em esgotos é influenciada por muitos fatores, em que elevadas concentrações de metais favorecem a remoção, elevadas concentrações de sulfeto prejudicam o processo, o efeito da presença de macro e micronutrientes vai depender da concentração do sulfeto e do tipo de metal, e que a fonte de sulfeto tem efeito dependente do tipo de metal estudado.

Portanto, a remoção de metais pesados em efluentes de galvanoplastia pode ser realizada e otimizada, mas que o estudo da precipitação seletiva ainda necessita de investigações adicionais, assim como do emprego de diferentes configurações de reatores.

REFERÊNCIAS

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, Sep 2007.

AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; AHMAD, R.; AHMAD, J.; RAO, L. A. K. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1-3, p. 127-137, 2001.

AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. **Desalination**, v. 315, p. 2-17, 2013.

AL-TARAZI, M. **Gas-Liquid Precipitation of Water Dissolved Heavy Metal Ions Using Hydrogen Sulfide Gas**. 2004. 189 University of Twente, The Netherlands.

ALVAREZ, M. T.; CRESPO, C.; MATTIASSON, B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. **Chemosphere**, v. 66, n. 9, p. 1677-1683, Jan 2007.

ALYUZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 482-488, Aug 15 2009.

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ATSDR. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake form contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BADRUDDOZA, A. Z.; SHAWON, Z. B.; TAY, W. J.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 322-332, Jan 2 2013.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 4. W. H. Freeman and Company, 2008. 650.

BALTIPURVINS, K. A.; BURNS, R. C.; LAWRENCE, G. A.; STUART, A. D. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 973-980, 1997.

BARAKAT, M. A.; SCHMIDT, E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 90-93, 2010.

BARROS, F. C. F.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 36, n. 3, p. 292-298, 2008.

BELHATECHE, D. H. Choose Appropriate Waste Water Treatment Technologies. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 8, p. 32-51, 1995.

BESSBOUSSE, H.; RHLALOU, T.; VERCHÈRE, J. F.; LEBRUN, L. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. **Journal of Membrane Science**, v. 307, n. 2, p. 249-259, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114-131, Aug 5 2008.

BIJMANS, M. F. M. **Sulfate Reduction under Acidic Conditions for Selective Metals Recovery**. 2008. 159 (Ph D.). Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

BIRKEFELD, A.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. In situ transformations of fine lead oxide particles in different soils. **Environ Pollutions**, v. 145, n. 2, p. 554-561, Jan 2007.

BRITO FILHO, D. **Toxicologia humana e geral**. São Paulo: Atheneu, 1988. 678.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 130 f. (Mestrado). Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

CETESB, C. D. T. D. S. A. **Legislação Estadual**. II. São Paulo. 8468 1976.

CHAN, B. K. C.; DUDENEY, A. W. L. Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 4, p. 272-278, 2008.

CHANG, I. S.; KIM, B. H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p. 218-226, Jun 2007.

CHANG, Q.; WANG, G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 17, p. 4636-4643, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007. 380.

CHOI, E.; RIM, J. M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, v. 23, p. 1259-1264, 1991.

CHUICHULCHERM, S.; NAGPAL, S.; PEEVA, L.; LIVINGSTON, A. Treatment of metal-containing wastewaters with a novel extractive membrane reactor using sulfate-reducing bacteria. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n. 1, p. 61-68, 2001.

CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI, V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 164-170, Jul 19 2007.

COSTA, A. C. A.; MESQUITA, L. M. S.; TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc-producing plant. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 8, p. 811-824, 1996.

COSTA JUNIOR, I. L. **Cinética de bioacumulação do íon Pb^{2+} na macrófita aquática *Pistia stratiotes***. 2007. (Mestrado). Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Toledo, Paraná.

CSÉFALVAY, E.; PAUER, V.; MIZSEY, P. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. **Desalination**, v. 240, n. 1-3, p. 132-142, 2009.

DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 91-106, Jul 2004.

DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 9, p. 1050-1054, 2009.

DIZGE, N.; KESKINLER, B.; BARLAS, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 915-926, Aug 15 2009.

DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbico termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253-259, 2005.

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Waters**. 3. Prentice Hall, 1997.

EL SAMRANI, A. G.; LARTIGES, B. S.; VILLIERAS, F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. **Water Research**, v. 42, n. 4-5, p. 951-960, Feb 2008.

ESPOSITO, G.; VEEKEN, A.; WEIJMA, J.; LENS, P. N. L. Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 51, n. 1, p. 31-39, 2006.

ESTRADA-VÁZQUEZ, C.; MACARIE, H.; KATO, M. T.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R.; VARALDO, H. M. P. Resistencia a la exposición al oxígeno de lodos anaerobios suspendidos. **Interciencia**, v. 26, n. 11, p. 547-553, 2001.

FENG, X.; WU, Z.; CHEN, X. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 2, p. 257-263, 2007.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, Mar 2011.

FURTADO, M. R. **Tratamento de Superfície**. *Revista Química e Derivados*. São Paulo. 416 2003.

GODE, F.; PEHLIVAN, E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 330-337, Aug 21 2006.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; SAINI, V. K.; JAIN, N. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 296, n. 1, p. 59-63, Apr 1 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal -a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, Jun 2009.

HARADA, H.; UEMURA, S.; MOMONOI, K. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. **Water Research**, v. 28, n. 2, p. 355-367, 1994.

HUISMAN, J. L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1-4, p. 106-113, 2006.

HULSHOFF POL, L. W.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, n. 3-4, p. 213-224, 1998/05/01 1998.

IPEK, U. Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. **Desalination**, v. 174, p. 161-169, 2005.

JEONG, T.-Y.; CHUNG, H.-K.; YEOM, S. H.; CHOI, S. S. Analysis of methane production inhibition for treatment of sewage sludge containing sulfate using an anaerobic continuous degradation process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 5, p. 1319-1322, 2009.

JIMENEZ-RODRIGUEZ, A. M.; DURAN-BARRANTES, M. M.; BORJA, R.; SANCHEZ, E.; COLMENAREJO, M. F.; RAPOSO, F. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluent from anaerobic treatment: effect of pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 759-765, Jun 15 2009.

KANG, K. C.; KIM, S. S.; CHOI, J. W.; KWON, S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 131-135, 2008.

KANG, S. Y.; LEE, J. U.; MOON, S. H.; KIM, K. W. Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 141-147, Jul 2004.

KIEU, H. T.; MULLER, E.; HORN, H. Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 3863-3870, Jul 2011.

- KONGSRICHAROERN, N.; POLPRASERT, C. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 109-117, 1995.
- KOUSI, P.; REMOUNDAKI, E.; HATZIKIOSEYIAN, A.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; JOULIAN, C.; KOUSTENI, V.; TSEZOS, M. Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulphate-reducing bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 677-684, May 30 2011.
- KU, Y.; JUNG, I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 135-142, 2001.
- LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA, V.; PONGRÁCZ, E.; KEISKI, R. L. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. **Desalination**, v. 240, n. 1-3, p. 262-269, 2009.
- LANDABURU-AGUIRRE, J.; PONGRÁCZ, E.; SARPOLA, A.; KEISKI, R. L. Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 130-137, 2012.
- LE, T. T. Y. Modelling bioaccumulation and toxicity of metal mixtures. p. 185, 2012.
- LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 57-66, 2001.
- LEWIS, A.; VAN HILLE, R. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. **Hydrometallurgy**, v. 81, n. 3-4, p. 197-204, 2006.
- LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 104, n. 2, p. 222-234, 2010.
- LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 5, p. 452-63, Sep-Oct 2007.
- LIN, L.-C.; LI, J.-K.; JUANG, R.-S. Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. **Desalination**, v. 225, n. 1-3, p. 249-259, 2008.
- LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 1-2, p. 97-102, 2005.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; STAHL, D. A.; CLARK, D. P. **Brock Biology of Microorganisms**. San Francisco, CA: Pearson Education, Inc., 2012.

MARET, W.; SANDSTEAD, H. H. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. **Journal of Trace Elements in Medicine Biology**, v. 20, n. 1, p. 3-18, 2006.

MASON, K. E. A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man. **Journal of nutrition**, v. 109, p. 1979-2006, 1979.

MCCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD:sulfate ratio and acclimation. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 655-664, 1993.

MODAK, J. M.; NATARAJAN, K. A. Biosorption of metals using nonliving biomass - a review. **Mineral and Metal Process**, p. 189-196, 1995.

MOHSEN-NIA, M.; MONTAZERI, P.; MODARRESS, H. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. **Desalination**, v. 217, n. 1-3, p. 276-281, 2007.

MOKONE, T. P.; LEWIS, A. E.; VAN HILLE, R. P. Effect of post-precipitation conditions on surface properties of colloidal metal sulphide precipitates. **Hydrometallurgy**, v. 119-120, p. 55-66, 2012.

MOKONE, T. P.; VAN HILLE, R. P.; LEWIS, A. E. Metal sulphides from wastewater: assessing the impact of supersaturation control strategies. **Water Research**, v. 46, n. 7, p. 2088-2100, May 1 2012.

MURTHY, Z. V.; CHAUDHARI, L. B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 70-7, Dec 15 2008.

MUTHUKRISHNAN, M.; GUHA, B. K. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 171-178, 2008.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 6, p. 441-454, Jun 2008.

NIETO, P. P. D. **Desarrollo de equipos automatizados para la realización de ensayos anaerobios**. 2006. 415 f. (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade de Valladolid, Valladolid.

NORWOOD, W. P.; BORGMANN, U.; DIXON, D. G. Interactive effects of metals in mixtures on bioaccumulation in the amphipod *Hyalella azteca*. **Aquatic Toxicology**, v. 84, n. 2, p. 255-267, Aug 30 2007.

O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. I: process disturbance and remediation. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 101-107, 1999.

O'FLAHERTY, V.; COLOHAN, S.; MULKERRINS, D.; COLLERAN, E. Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. II: microbial interactions and toxic effects. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 109-120, 1999.

OKABE, S.; NIELSEN, P. H.; JONES, W. L.; CHARACKLIS, W. G. Sulfide product inhibition of *Desulfovibrio desulfuricans* in batch and continuous cultures. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 571-578, 1995.

OLIVEIRA, J. P. Níquel. In: AZEVEDO, F. A. e CHASIN, A. A. M. (Ed.). **Metals Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.

OLIVEIRA, M. J. N. **Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle – Galvanoplastias**. CETESB, C. D. T. D. S. A. São Paulo 1990.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa**. 2011. 220 (Mestrado). Programa de Engenharia Civil, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

PALMER, S. A. K. Pollution Technology Review, No. 158. In: (Ed.). **Metal/Cyanide-containing wastes treatment technology**: Noyes Pubns, 1988. p.337-533.

PATTRICK, R. A. D.; MOSSELMANS, J. F. W.; CHARNOCK, J. M.; ENGLAND, K. E. R.; HELZ, G. R.; GARNER, C. D.; VAUGHAN, D. J. The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 10, p. 2023-2036, 1997.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 299-307, Feb 9 2007.

PENG, G.; TIAN, G. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 388-394, 2010.

PERALTA-VIDEA, J. R.; LOPEZ, M. L.; NARAYAN, M.; SAUPE, G.; GARDEA-TORRESDEY, J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. **The International Journal Biochemistry & Cell Biology**, v. 41, n. 8-9, p. 1665-1677, Aug-Sep 2009.

PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. D. S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Artigo Técnico**, v. 13, n. 3, p. 263-270, 2007.

POSTGATE, J. R. **The sulphate-reducing bacteria**. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. 208.

RIANI, J. C. Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia. p. 117, 2008.

RIZZO, A. C. D. L.; LEITE, S. G. F. **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados**. TECNOLOGIA, M. D. C. E.: 109 p. 2004.

SAHINKAYA, E.; GUNGOR, M.; BAYRAKDAR, A.; YUCESoy, Z.; UYANIK, S. Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide. **Journal Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 901-906, Nov 15 2009.

SAMPAIO, R. M.; TIMMERS, R. A.; XU, Y.; KEESMAN, K. J.; LENS, P. N. Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 256-265, Jun 15 2009.

SANTOS, M. S. D. **Bijuterias**. São Paulo: CETESB, 2005. 54 Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >.

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling: Fate and transport of pollutants in water, air, and soil**. New York: John A. Wiley & Sons, 1996. 682.

SELANDER, L.; SVAN, P. Occurrence and Distribution of Heavy Metals in Lake Poopó, Bolivia. p. 78, 2007.

SEN GUPTA, B.; CURRAN, M.; HASAN, S.; GHOSH, T. K. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 954-960, Feb 2009.

SHAHALAM, A. M.; AL-HARTHY, A.; AL-ZAWRHY, A. Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. **Desalination**, v. 150, p. 235-245, 2002.

SILVA, P. M. O. **Estudo sistemático da precipitação seletiva de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} utilizando H_2S gerado na hidrólise da tiocetamida para aplicação no tratamento de resíduos aquosos da indústria de galvanoplastia**. 2012. 95 (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

SIMAS, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. 2007. 148 (Mestrado). Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOMASIRI, W.; LI, X. F.; RUAN, W. Q.; JIAN, C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3692-3699, Jun 2008.

SOUSA, F. W.; SOUSA, M. J.; OLIVEIRA, I. R.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; FECHINE, P. B.; NETO, V. O.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3340-3344, Aug 2009.

SOUSA NETO, V. D. O.; CARVALHO, T. V.; HONORATO, S. B.; GOMES, C. L.; BARROS, F. C. F.; ARAÚJO-SILVA, M. A.; FREIRE, P. T. C.; NASCIMENTO, R. F. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. **Bioresources**, v. 7, p. 1504-1524, 2012.

SOUTO, T. F.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. **Biodegradation**, v. 21, n. 3, p. 411-424, 2010.

STERNER, O. **Chemistry, Health and Environment**. Canada: John Wiley & Sons, 1999. 360.

UNDERWOOD, E. J. **Trace elements in human and animal nutrition**. 4^a ed. New York: Academic Press, 1977. 558.

USEPA. **Ambient water quality criteria for zinc**. Washington, DC.: United States Environmental Protection Agency 1980.

VAN HILLE, R.; FOSTER, T.; STOREY, A.; DUNCAN, J.; LEWIS, A. **Heavy metal precipitation by sulphide and bicarbonate: evaluating methods to predict anaerobic**

digester overflow performance. Proceeding of International Mine Water Association Conference. Sun City, South Africa 2004.

VAZ, L. G. D. L. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia. p. 100, 2009.

VEEKEN, A.; DE VRIES, S.; VAN DER MARK, A.; RULKENS, W. Selective Precipitation of Heavy Metals as Controlled by a Sulfide-Selective Electrode. **Separation Science & Technology.** Taylor & Francis Ltd., p. 1., 2003.

VEEKEN, A. H. M.; AKOTO, L.; HULSHOFF POL, L. W.; WEIJMA, J. Control of the sulfide (S²⁻) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. **Water Research**, v. 37, n. 15, p. 3709-3717, 2003.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel.** 2011. 130 (Mestrado). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Carlos, São Carlos - SP.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53-59, 2005.

VILLA-GOMEZ, D.; ABABNEH, H.; PAPIRIO, S.; ROUSSEAU, D. P.; LENS, P. N. Effect of sulfide concentration on the location of the metal precipitates in inversed fluidized bed reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 200-207, Aug 15 2011.

VILLA-GOMEZ, D. K.; PAPIRIO, S.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; FARGES, F.; NIKITENKO, S.; KRAMER, H.; LENS, P. N. Influence of sulfide concentration and macronutrients on the characteristics of metal precipitates relevant to metal recovery in bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 26-34, Apr 2012.

VISSER, A.; GAO, Y.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of synthetic sulfate containing wastewater under thermophilic conditions. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 7, p. 193-202, 1992.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 235-250, 1995.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, Jul 2008.

WAYBRANT, K. R.; BLOWS, D. W.; PTACEK, C. J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1972-1979, 1998.

WEIJMA, J.; VEEKEN, A.; DIJKMAN, H.; HUISMAN, J.; LENS, P. Heavy metal removal with biogenic sulphide: advancing to full scale. In: CERVANTES, F.; PAVLOSTATHIS, S., *et al* (Ed.). **Advanced Biological Treatment Process for Industrial Wastewaters**. Londres, UK: IWA, 2006.

ZHANG, L.; WU, Y.; QU, X.; LI, Z.; NI, J. Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu²⁺ polluted water body. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 6, p. 764-769, 2009.