

# Uso do fosfogesso como fonte de sulfato para bactérias redutoras de sulfato em um reator contínuo de leito fluidizado

*Phosphogypsum as sulfate source for sulphate-reducing bacteria in a continuous fluidized-bed reactor*

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço<sup>1\*</sup> , Nayara Carolina Quites<sup>2</sup> , Versiane Albis Leão<sup>2</sup> 

## RESUMO

O fosfogesso (FG) é um dos principais subprodutos da produção de ácido fosfórico para fertilizantes. Esse sólido é constituído principalmente de sulfato de cálcio di-hidratado, podendo conter também metais tóxicos e acidez residual (pH 2-3). A disposição em pilhas próximas às usinas é o principal método de disposição, entretanto isso não soluciona os problemas ambientais, uma vez que pode haver lixiviação das pilhas de resíduo pela água da chuva, contaminando o solo e os corpos d'água. Portanto, a disposição do FG é um desafio para a indústria de fertilizantes. O FG pode ser utilizado como fonte de sulfato para a produção de sulfeto em reatores anaeróbios, utilizando bactérias redutoras de sulfato (BRS). O sulfeto gerado pode ser utilizado posteriormente para a produção de enxofre elementar ou usado na precipitação de metais de transição. No presente trabalho, avaliou-se a viabilidade do uso do FG como fonte de sulfato para as BRS em um reator contínuo de leito fluidizado alimentado com glicerol p.a. como substrato, e estudou-se a influência da variável tempo de detenção hidráulica (TDH) real no processo de biorredução do sulfato. Este último foi determinado em  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, respectivamente, para os valores teóricos de 10 e 8 horas, a partir do uso de cloreto de lítio como traçador. Para a razão  $DQO/SO_4^{2-}$  igual a 1,9, obteve-se remoção de sulfato de  $73 \pm 11$  e  $75 \pm 12\%$ , respectivamente, para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h. As taxas de remoção específicas de sulfato foram de  $0,106 \pm 0,04$  e  $0,179 \pm 0,07$   $gSO_4^{2-}/gSSV.d$ , respectivamente, para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h.

**Palavras-chave:** fosfogesso; remoção de sulfato; bactérias redutoras de sulfato; reator de leito fluidizado.

## ABSTRACT

Phosphogypsum (PG) is one of the major byproducts of phosphoric acid production for fertilizers. It consists mainly of calcium sulfate dihydrate and may also contain toxic metals and residual acidity (pH 2-3). Generally, this waste is disposed in stacks near plants; however, this does not solve the environmental problems as there may be leaching of the waste piles by rainwater, contaminating the soil and water bodies. Therefore, PG disposal is a challenge for the fertilizer industry. This waste can be used as a sulfate source for sulfide production in anaerobic reactors using sulfate-reducing bacteria (SRB). The sulfide generated can be used later for the production of elemental sulfur or used in the precipitation of transition metals. This work evaluated the feasibility of using PG as a sulfate source for SRB in a continuous fluidized-bed reactor fed with glycerol p.a. as carbon source, and the hydraulic retention time (HRT) effect in the sulphate bioreduction process. The latter was determined at  $15 \pm 2.6$  and  $9.7 \pm 1.2$  h, respectively, for the theoretical values of 10 and 8 hours, from the use of lithium chloride as tracer. Sulfate removal at  $DQO/SO_4^{2-}$  ratio of 1.9 was  $73 \pm 11$  and  $75 \pm 12\%$ , respectively, for HRT of  $15 \pm 2.6$  and  $9.7 \pm 1.2$  h. Specific sulfate removal rates were  $0.106 \pm 0.04$  and  $0.179 \pm 0.07$   $gSO_4^{2-}/gSSV.d$ , respectively, for HRT  $15 \pm 2.6$  and  $9.7 \pm 1.2$  h.

**Keywords:** phosphogypsum; sulfate removal; sulfate-reducing bacteria; fluidized-bed reactor.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte (MG), Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto (MG), Brasil.

\*Autor correspondente: lucasant.melgaco@gmail.com

Recebido: 08/06/2018 - Aceito: 11/03/2019 - Reg. ABES: 20180007

## INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a necessidade por maior produção de alimentos acarretaram uma maior demanda por fertilizantes e outros produtos utilizados na agricultura (CETEM, 2010).

As principais matérias-primas utilizadas pela indústria de fertilizantes são a amônia, o enxofre e a rocha fosfática. A amônia é obtida principalmente pelo processo Haber-Bosch, porém também pode ser produzida a partir de gás natural, petróleo e nafta. O enxofre é obtido principalmente do xisto e de minerais sulfetados, enquanto o fósforo é extraído de rochas fosfáticas. Essas três matérias-primas são utilizadas para a produção dos ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico, respectivamente, que são intermediários utilizados no processo de fabricação dos fertilizantes (CETEM, 2010).

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

Cerca de 5 t de FG são produzidas para cada tonelada de ácido fosfórico (TAYIBI *et al.*, 2009), por isso a disposição desse resíduo é problemática. Além disso, o FG apresenta características ácidas (pH 2-3) e é relativamente solúvel em soluções aquosas. Ademais, pode conter traços de metais tóxicos e, em alguns casos, dependendo do local de extração da rocha fosfática, elementos radioativos. Portanto, se não for disposto de forma adequada o FG pode trazer graves impactos ao meio ambiente.

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

O presente artigo propõe uma alternativa para o tratamento desse resíduo, no qual o FG é convertido em íon sulfeto, que posteriormente pode ser oxidado a enxofre elementar ou utilizado, por exemplo, como agente precipitante no tratamento de efluentes contendo metais de transição. Como o FG é um composto moderadamente solúvel em água ( $K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$ , a 25°C e  $I \rightarrow 0$ ), pode-se solubilizá-lo e utilizá-lo como fonte de sulfato em meios de cultura para o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS). As BRS são um grupo de microrganismos capazes de oxidar substratos orgânicos, como o lactato, utilizando o sulfato como aceptor final de elétrons, reduzindo-o a íons sulfeto e gerando alcalinidade na forma de bicarbonato. Para a oxidação do íon

sulfeto a  $\text{S}^0$  (que é uma matéria-prima importante em várias indústrias), podem ser utilizados processos químicos ou biológicos.

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

Além da fonte de sulfato, o substrato orgânico é um fator importante para a viabilidade da biorredução de sulfato em escala real, visto que consiste no principal custo do processo. O uso de substratos orgânicos de baixo custo para a redução de sulfato pode diminuir as despesas operacionais dessa tecnologia. Bertolino (2012) utilizou o glicerol em um reator contínuo de leito fluidizado e obteve valores de remoção de sulfato acima de 90%. A autora demonstrou de forma satisfatória a possibilidade da utilização de resíduos da produção de *biodiesel* como fonte de carbono e elétrons para a biorredução do sulfato.

Dessa forma, o presente estudo teve por objetivos:

- Investigar o uso do FG como fonte de sulfato em um reator contínuo de leito fluidizado contendo BRS na presença de mistura glicerol/lactato como substrato orgânico;
- Avaliar a influência dos tempos de detenção hidráulica (TDH) 15 e 9 horas na eficiência da remoção de sulfato nesse sistema.

## METODOLOGIA

### Preparação e caracterização da amostra de fosfogesso

Inicialmente, uma amostra de FG de aproximadamente 15 kg foi seca em estufa sob temperatura de 50°C e, posteriormente, homogeneizada; foram retiradas pequenas alíquotas (1 g aproximadamente) para a realização da caracterização a partir dos seguintes métodos analíticos: difração e fluorescência de raio-X e análise dos metais por ICP-OES.

A partir da análise química realizada via espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES), determinou-se a concentração de sulfato presente na amostra de FG e definiu-se que a quantidade de 10 g.L<sup>-1</sup> desse material deveria ser adicionada à alimentação do reator de forma a obter concentração de íons sulfato suficiente para manter a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  do afluente em 1,9. Para isso, essa massa de FG era solubilizada com os outros reagentes do meio de cultura Postgate C modificado e diluída para um volume de 4 L. Esse procedimento gerava uma solução saturada em sulfato, cujo sobrenadante era bombeado para o reator.

## Reator anaeróbico de leito fluidizado

Neste estudo foi utilizado um reator contínuo do tipo leito fluidizado (RLF), apresentado na Figura 1, localizado no laboratório de Bio&Hidrometalurgia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. A solução afluente foi bombeada continuamente para o reator por uma bomba dosadora peristáltica (Milan BP-600), cuja vazão variou entre 2,8 e 3,6 L.d<sup>-1</sup>. O reator foi inoculado previamente por Bertolino (2012), com 150 mL de lodo que continha 38 g de sólidos suspensos voláteis (SSV.L<sup>-1</sup>), proveniente de um reator *upflow anaerobic sludge blanket* (UASB) tratando esgoto doméstico. A biomassa foi recirculada a partir do topo do reator usando uma bomba de motor monofásico Nord com inversor de frequência Danfoss VLT 2800 (vazão de recirculação de 3,9 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>), resultando em fluidização de cerca de 50% do leito fixo. O reator ficava em sala com temperatura controlada em 30 ± 3°C, dentro de uma capela de exaustão por causa da liberação do gás sulfídrico. Os efluentes foram amostrados e posteriormente descartados em solução de hipoclorito de sódio, para desinfecção e os gases de saída foram borbulhados em solução de NaOH.

## Rotina de monitoramento do reator

O reator foi alimentado diariamente com meio de cultura POSTGATE C modificado, cuja composição é apresentada na Tabela 1. O experimento

com o FG durou cerca de 150 dias. A rotina de monitoramento e a frequência de amostragem estão apresentadas na Tabela 2.

Inicialmente, o FG foi introduzido ao meio de cultura substituindo o sulfato de cálcio p.a. (para mais detalhes desse procedimento, consultar Melgaço, Quites e Leão (2019), que operaram o sistema em condições semelhantes às da fase A) como fonte de sulfato e, em seguida, os experimentos prosseguiram de acordo com as condições apresentados na Tabela 3.

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

Componente/ condição	Composição (g/L)	Componente/ condição	Composição (g/L)
NaHCO <sub>3</sub> p.a.	0,5 - 1,0	Fosfogesso	10
NH <sub>4</sub> Cl p.a.	1	Lactato	0,64
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O p.a.	0,06	Glicerol	2,52
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O p.a.	0,1	DQO teórica (90% glicerol/10% lactato)	5
Extrato de levedura p.a.	0,25	DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9

DQO: demanda química de oxigênio.

**Tabela 2 - Rotina de monitoramento.**

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

DQO: demanda química de oxigênio; BRS: bactérias redutoras de sulfato.

**Tabela 3 - Condições experimentais durante os experimentos com fosfogesso.**

Fase	Duração (dias)	DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TDH (h)	COA (g.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )	CSA (g.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )
A	85	1,9±0,2	15±2,6	7,49	3,86
B	66		9,7±1,2	9,24	4,49

DQO: demanda química de oxigênio; TDH: tempo de detenção hidráulica; COA: carga orgânica aplicada; CSA: carga de sulfato aplicada.



Dimensões: 60 cm altura; 5,6 cm diâmetro; 1,2 L volume útil; 3 portas para amostragem interna; Material suporte do leito: Carvão ativado granulado (diâmetro médio: 2,1 mm; densidade: 1,63 g/cm<sup>3</sup>; área superficial: 566 m<sup>2</sup>/g)

**Figura 1 - Reator de leito fluidizado.**

Durante essa etapa, estudaram-se os efeitos dos TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h sob a remoção de sulfato. Para isso, realizaram-se ensaios de estímulo-resposta para determinar a curva de distribuição do tempo de residência (DTR), a fim de investigar o TDH real do sistema.

### Determinação do tempo de detenção hidráulica real

O TDH real foi determinado usando o ensaio de estímulo-resposta. Esse procedimento foi realizado ao final de cada fase do estudo com o FG e consistiu em injetar instantaneamente uma massa de 2 g do traçador cloreto de lítio no reator e medir a sua concentração na saída do efluente durante 48 horas por meio de amostragens periódicas. O lítio presente na solução foi determinado por ICP-OES. Com base nos resultados da concentração do traçador ao longo do tempo foi possível construir a curva de DTR e, pelo cálculo da área sob curva, determinar o TDH real do reator.

### Análises físico-químicas

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

Para as análises de demanda química de oxigênio (DQO), alíquotas do afluente e do efluente do reator eram acidificadas, purgadas com  $N_2$  por 2 minutos para eliminar o  $H_2S$  e, em seguida, diluídas 10 vezes. Posteriormente, foi realizada a digestão das amostras em um bloco digestor a  $150^\circ C$ , e a DQO foi analisada medindo-se a absorbância (600 nm) em um espectrofotômetro UV/Vis (Hitachi – U2800A), conforme o método descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

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

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

As análises dos ácidos orgânicos (acetato, butirato, propionato) e do lactato residual foram realizadas por cromatografia de íons usando detector por condutividade. A alcalinidade a bicarbonato (AB) e os ácidos graxos voláteis (AGVs) foram determinados pelo

método titrimétrico (Kapp), descrito por Buchauer (1998) *apud* van Haandel e Cavalcanti (2001), que consiste em titular a amostra com ácido sulfúrico de normalidade padronizada até três valores de pH (5,0, 4,3 e 4,0).

A contagem de micro-organismos (BRS) foi realizada seguindo o procedimento dos tubos múltiplos ou número mais provável — NMP (APHA, 2012). A partir de uma alíquota do lodo proveniente do interior do reator e de cerca de 1 g do carvão ativado, foram realizadas, em triplicatas, 10 diluições seriadas em meio seletivo para BRS (Postgate C — POSTGATE, 1979). Antes dos experimentos, os tubos foram esterilizados em autoclave ( $120^\circ C$ , 1,5 atm, 20 min). Em seguida, os tubos contendo os meios de cultura e o controle foram inoculados, purgados com  $N_2$ , fechados e incubados por 30 dias, a  $35^\circ C$ , em estufa microbiológica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da amostra de fosfogesso

A análise de fluorescência de raio-X identificou de forma qualitativa a presença dos elementos Y, Ca, S, Rh, K, Ba, Ti, Ce, Nd, Fe, Sr, Zr e Nb na amostra de FG. Com esses resultados e as informações quantitativas obtidas pela espectrometria de emissão atômica, foi possível determinar os teores dos elementos (Al, Ca, Cd, Fe, K, Mg, P, S, Si e Sr) na amostra de FG. A Tabela 4 apresenta os elementos presentes na amostra de FG e seus respectivos teores.

Os valores encontrados foram convertidos em termos dos óxidos mais abundantes dos elementos correspondentes.

A partir das análises por ICP-OES e difração de raio-X, foi possível identificar que a principal fase cristalina presente no FG é o sulfato de cálcio di-hidratado (86% — ver Anexo 1).

**Tabela 4** - Composição química da amostra de fosfogesso, como indicada pela técnica de emissão atômica.

Elemento químico	Teor (%)
Enxofre ( $SO_4$ )	56,21
Cálcio (CaO)	28,46
Silício ( $SiO_2$ )	6,13
Potássio ( $K_2O$ )	4,12
Fósforo ( $PO_4$ )	3,65
Cádmio (CdO)	1,15
Ferro ( $Fe_2O_3$ )	0,31
Alumínio ( $Al_2O_3$ )	0,20
Estrôncio (SrO)	0,20
Magnésio (MgO)	0,04

## Determinação do TDH real

As curvas DTR das fases experimentais A e B estão apresentadas nas Figuras 2 e 3.

A partir do cálculo da área sob as curvas, determinou-se os TDHs reais do reator durante as fases A e B como sendo de  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, respectivamente.

## Operação contínua usando fosfogesso como fonte de sulfato: efeito do tempo de detenção hidráulica

Conforme metodologia descrita, o sistema foi alimentado diariamente com a solução afluente, cuja composição é apresentada na Tabela 1. Por meio do monitoramento dos parâmetros, conforme Tabela 2, foi possível avaliar o efeito do TDH real na eficiência do processo de biorredução do sulfato.

A Figura 4 apresenta o monitoramento da concentração do íon sulfato ao longo do tempo para as fases A e B com TDH iguais a  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, respectivamente.

Para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, as cargas volumétricas de sulfato aplicadas foram, respectivamente, de  $3,86$  e  $4,49 \text{ gSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

e foram alcançadas remoções de sulfato, em média, de  $73 \pm 11$  e  $75 \pm 12\%$ . A Tabela 5 apresenta os principais resultados obtidos nessa etapa.

De acordo com a Tabela 5, a concentração residual média de sulfato atingiu valores de  $429 \pm 184$  e  $334 \pm 185 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente, para  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h de TDH. Para ambos os valores de TDH, foram observadas, em algumas amostras, concentrações de sulfato no efluente abaixo dos padrões de água classe II estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para esse íon ( $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Em relação à população de BRS presente no reator, a contagem de micro-organismos realizada pelo método dos tubos múltiplos (NMP) não sofreu variação significativa, apresentando  $4,6 \times 10^7$  e  $6,89 \times 10^7 \text{ células} \cdot \text{mL}^{-1}$  respectivamente, para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h. Bertolino *et al.* (2014) obtiveram resultados de remoção de sulfato em torno de 90% utilizando o glicerol como substrato sob TDH 10h e  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 2,2$ . No trabalho desses autores, foi aplicada uma carga volumétrica de sulfato maior ( $5,76 \text{ gSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ) do que a utilizada no presente estudo ( $3,86 \text{ gSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ). A população de BRS no trabalho de Bertolino *et al.* (2014) era em torno de  $10^9 \text{ células} \cdot \text{mL}^{-1}$ , o que pode explicar a diferença na remoção de sulfato em relação ao presente estudo (remoção de sulfato  $73 \pm 11\%$  para TDH  $15 \pm 2,6$  h e população de BRS de  $4,6 \times 10^7 \text{ células}/\text{mL}$ ; remoção de sulfato de  $75 \pm 12\%$  para TDH  $9,7 \pm 1,2$  h e população de BRS de  $6,8 \times 10^7 \text{ células}/\text{mL}$ ).

Durante os experimentos com o FG, o pH manteve-se na faixa de neutralidade ( $7,85 \pm 0,11$ ). A Figura 5 mostra a relação da concentração de alcalinidade bicarbonato e AGVs com o pH do sistema.

Conforme apresentado na Tabela 5 e na Figura 5, houve ligeira queda no pH do efluente ( $7,85 \pm 0,11$  para  $7,4 \pm 0,15$ ), quando comparados os valores  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h de TDH. Esse comportamento pode ser explicado pela variação na alcalinidade do sistema, que apresentou ligeira queda ( $937 \pm 241$  e  $743 \pm 186 \text{ mg/L}$ , para  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, respectivamente).

A remoção de DQO apresentou valores médios de  $53 \pm 10$  e  $55 \pm 7\%$  para os TDHs de  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, respectivamente. Kaufman *et al.* (1996) obtiveram remoção de DQO em torno de 70%, sob um TDH de 8 h, utilizando lodo de esgoto como fonte de carbono em um reator UASB tratando gesso proveniente do tratamento de efluente gasoso. Sahinkaya *et al.* (2013) observaram remoção de sulfato de 95% utilizando etanol como substrato para TDH de 10 h; posteriormente, no mesmo trabalho, obtiveram 86% de remoção de DQO utilizando como substrato uma mistura de 50% etanol/50% chorume para o mesmo TDH. Cirik *et al.* (2013) e Sahinkaya e Gungor (2010) também obtiveram valores superiores para a remoção de DQO sob os TDHs 10 e 8 h (97 e 80%; 70 e 90%,

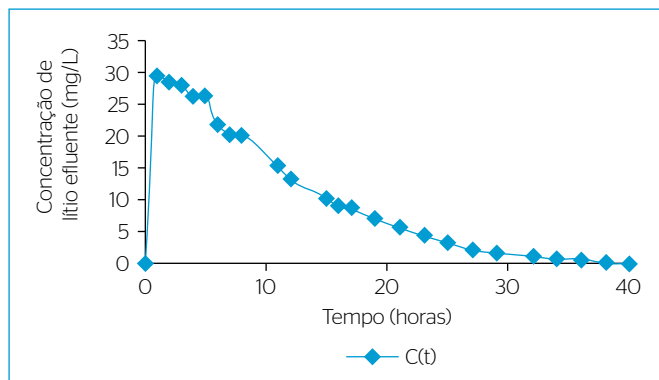


Figura 2 - Curva de distribuição do tempo de residência (DTR) fase A.

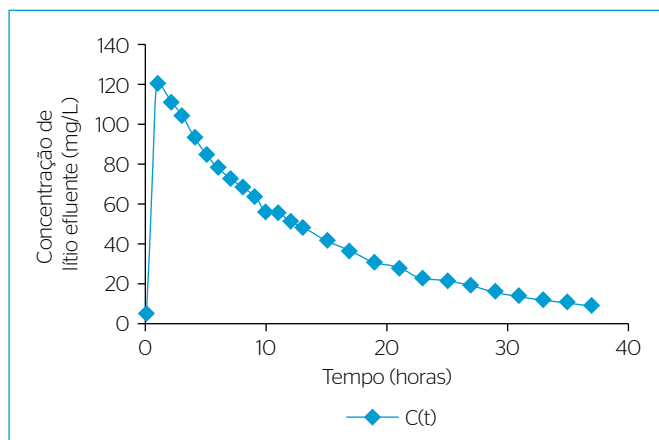


Figura 3 - Curva de distribuição do tempo de residência (DTR) fase B.

respectivamente). Além disso, o efluente do RLF utilizado no presente estudo apresentou elevadas concentrações de acetato ( $1.118 \pm 138$  e  $989 \pm 216$  mg/L), o que corrobora os valores de DQO residual. Essa característica no efluente sugere a necessidade de uma etapa posterior visando ao seu polimento.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos por alguns autores que investigaram o uso de substratos alternativos para a remoção de sulfato em RLFs. Apesar de apresentar menores valores para a remoção de sulfato quando comparados ao trabalho de Bertolino *et al.* (2014), os resultados obtidos no presente estudo são os primeiros a demonstrar o uso do FG como fonte de sulfato para BRS em sistemas contínuos.

Durante o uso do FG, as concentrações de SSV apresentaram os valores médios de  $17,5 \pm 1,1$  e  $15,8 \pm 0,7$  gSSV.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h.

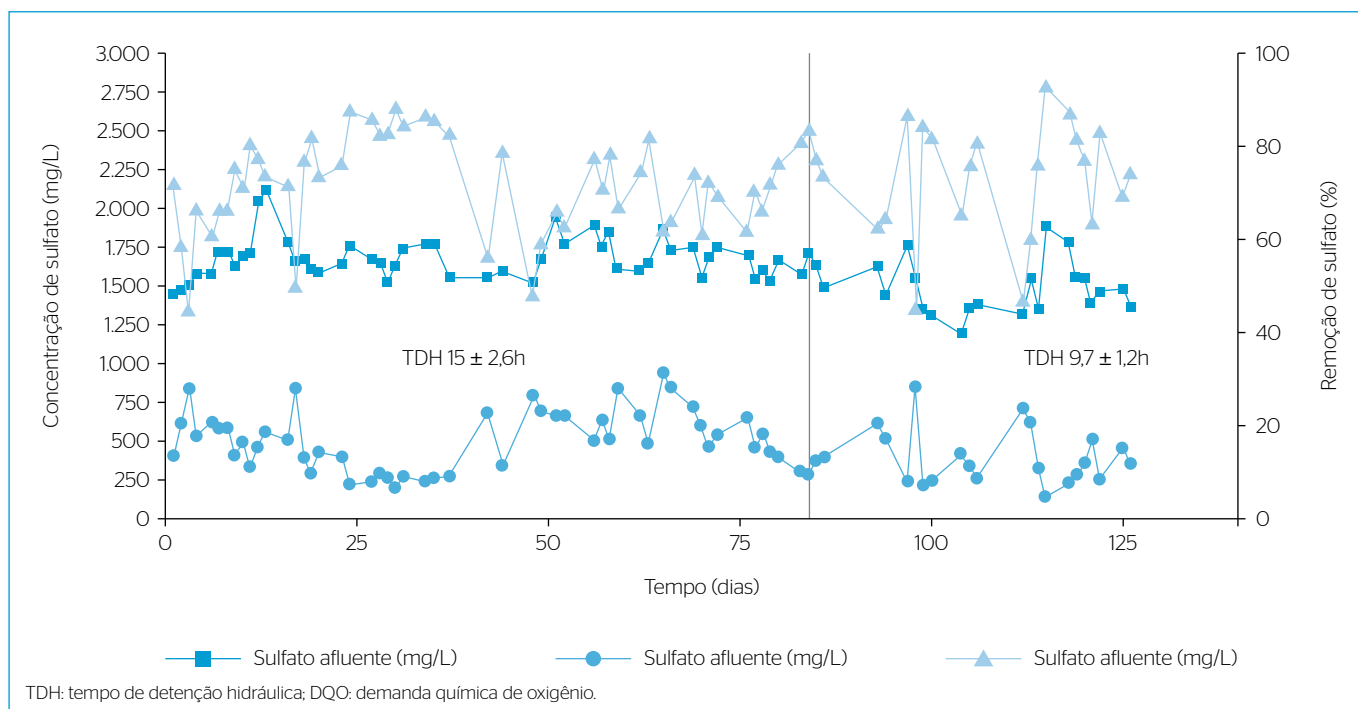
A Figura 6 apresenta as taxas específicas de remoção de sulfato obtidas para os TDHs de  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h.

Os valores da taxa específica de remoção de sulfato obtidos foram, em média, de 0,106 e 0,179 gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.gSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>, respectivamente, para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$ h (Figura 6). Esses valores são menores do que os obtidos por Bertolino *et al.* (2014) ( $0,172 \pm 0,010$  gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.gSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), que utilizaram somente glicerol como fonte de carbono sob razão DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 2,2 e TDH de 10 h. Pode-se atribuir essa diferença nos valores para taxas específicas

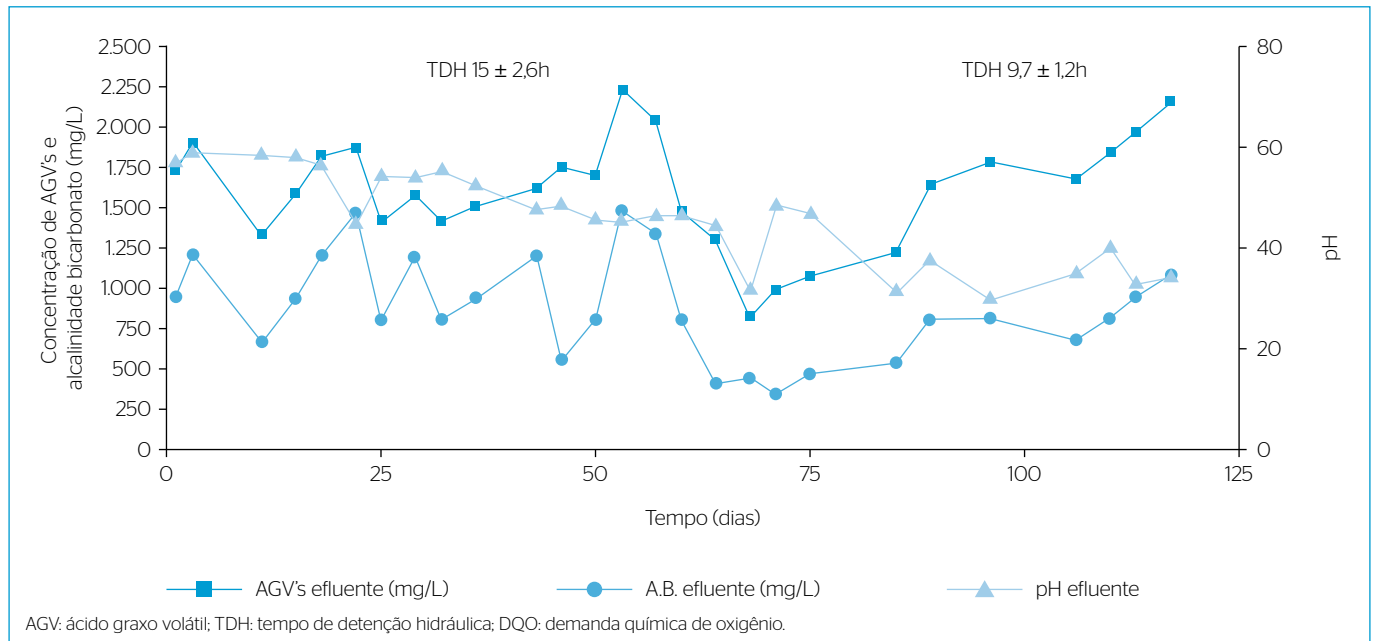
**Tabela 5 - Resultados obtidos durante as fases experimentais A e B (condições experimentais: DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1,9; TDH  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$ h;  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ).**

	Parâmetro	TDH	
		15 ± 2,6 h	9,7 ± 1,2 h
Afluente	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	1658 ± 143	1497 ± 173
	pH	7,68 ± 0,07	7,28 ± 0,16
	Alcalinidade bicarbonato (mg.L <sup>-1</sup> )	93 ± 16	132 ± 14
	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	3082 ± 470	3105 ± 103
Efluente	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> residual (mg.L <sup>-1</sup> )	429 ± 184	334 ± 185
	Remoção de sulfato (%)	73 ± 11	75 ± 12
	pH	7,85 ± 0,11	7,4 ± 0,15
	Alcalinidade bicarbonato (mg.L <sup>-1</sup> )	937 ± 241	743 ± 186
	Concentração de AGV's (mg.L <sup>-1</sup> )	1.619 ± 167	1.656 ± 268
	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	1.465 ± 424	1.342 ± 208
	Remoção de DQO (%)	53 ± 10	55 ± 7
	Concentração de acetato (mg.L <sup>-1</sup> )	1.118 ± 254	989 ± 216
	População de BRS (células.mL <sup>-1</sup> )	$4,6 \times 10^7$	$6,89 \times 10^7$
SSV (g.L <sup>-1</sup> )	$17,5 \pm 1,1$	$15,8 \pm 0,7$	

DQO: demanda química de oxigênio; TDH: tempo de detenção hidráulica; SSV: sólidos suspensos voláteis.



**Figura 4 - Monitoramento da concentração do sulfato ao longo do tempo (a barra vertical indica a mudança de fase de acordo com os TDHs de  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h; DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1,9; temperatura  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ).**

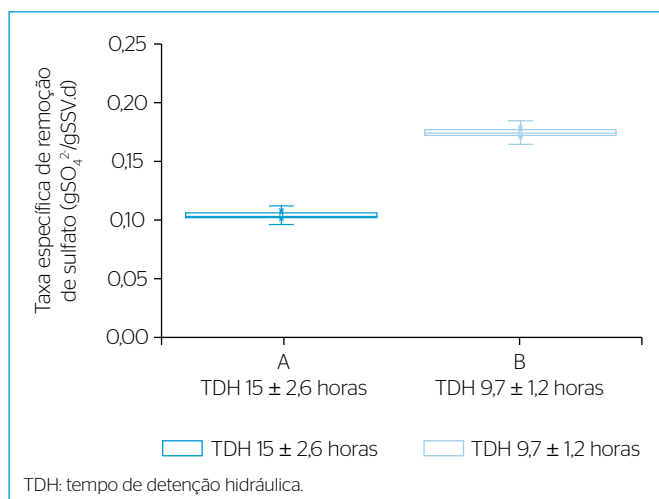


**Figura 5 -** Monitoramento dos AGVs, alcalinidade e pH ao longo dos experimentos com fosfogesso (a barra vertical representa a mudança do TDH do sistema. TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h;  $DQO/SO_4^{2-} = 1,9$ ; temperatura =  $29 \pm 2^\circ C$ ).

**Tabela 6 -** Trabalhos de remoção de sulfato usando substratos alternativos em reatores de leito fluidizado.

Autor	Substrato	Fonte de sulfato	$DQO/SO_4^{2-}$	TDH	Remoção de sulfato (%)	Remoção de DQO (%)
Sahinkaya e Gungor (2010)	Etanol	$Na_2SO_4$	0,85	10 h	60	86
Sahinkaya <i>et al.</i> (2013)	Etanol	$Na_2SO_4$	1	1 dia	96	95
	Etanol:chorume				60	85
Bertolino <i>et al.</i> (2014)	Glicerol	$Na_2SO_4$	2,5	10 h	90	55
Este trabalho	90% glicerol:10% lactato	Fosfogesso	1,9	$15 \pm 2,6$ h	73	53
				$9,7 \pm 1,2$ h	75	55

DQO: demanda química de oxigênio; TDH: tempo de detenção hidráulica.



**Figura 6 -** Taxas específicas de remoção de sulfato obtidas nos diferentes TDHs ( $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h; temperatura:  $28 \pm 0,3^\circ C$ ).

de remoção de sulfato ao fato de, no presente estudo, a população de BRS ser menor ( $4,6 \times 10^7$  células.mL<sup>-1</sup> para  $TDH 15 \pm 2,6$  h;  $6,89 \times 10^7$  células.mL<sup>-1</sup> para  $TDH 9,7 \pm 1,2$  h), quando comparada com o trabalho de Bertolino *et al.* (2014), que obtiveram população de BRS na ordem de  $10^9$  células.mL<sup>-1</sup>.

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o FG pode ser utilizado como fonte de sulfato para BRS em reatores contínuos de leito fluidizado. Para os TDHs  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h, não foram observadas variações significativas nas remoções de sulfato, obtendo-se, respectivamente, os valores de  $73 \pm 11$  e  $75 \pm 12\%$ . As taxas de remoção específicas de sulfato obtidas foram iguais a  $0,106 \pm 0,04$  e  $0,179 \pm 0,07$   $gSO_4^{2-}.gSSV^{-1}.d^{-1}$ , respectivamente, para os valores de TDH de  $15 \pm 2,6$  e  $9,7 \pm 1,2$  h.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq),

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo apoio financeiro, em especial pelas bolsas de pesquisa de L. Melgaço, N. Quites e V. Leão.

## REFERÊNCIAS

- American Public Health Association (APHA). (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- AZABOU, S.; MECHICHI, T.; SAYADI, S. (2005) Sulfate reduction from phosphogypsum using a mixed culture of sulfate-reducing bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 56, n. 4, p. 236-242. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.09.003>
- AZABOU, S.; MECHICHI, T.; SAYADI, S. (2007) Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. *Minerals Engineering*, v. 20, n. 2, p. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.08.008>
- BERTOLINO, S.M. (2012) *Estudo da redução do sulfato em reatores contínuos usando glicerol*. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais - Rede Temática em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- BERTOLINO, S.M.; MELGAÇO, L.A.; SÁ, R.G.; LEÃO, V.A. (2014) Comparing lactate and glycerol as a single-electron donor for sulfate reduction in fluidized bed reactors. *Biodegradation*, v. 25, n. 5, p. 719-733. <https://doi.org/10.1007/s10532-014-9694-1>
- CASTILLO, J.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; SARMIENTO, A.M.; NIETO, J.M. (2012) Evaluation of organic substrates to enhance the sulfate-reducing activity in phosphogypsum. *Science of the Total Environment*, v. 439, p. 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.035>
- CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM). (2010) *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM); Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). 297 p.
- CIRIK, K.; DURSUN, N.; SAHINKAYA, E.; CINAR, O. (2013) Effect of electron donor source on the treatment of Cr(VI)-containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs). *Bioresources Technology*, v. 133, p. 414-420. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.064>
- SAHINKAYA, E.; GUNGOR, M. (2010) Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. *Bioresources Technology*, v. 101, n. 24, p. 9508-9514. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.113>
- MELGAÇO, L.A.O.; QUITES, N.C.; LEÃO, V.A. (2019) Substituição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O como fonte de sulfato em biorreator anaeróbico contínuo de redução de sulfato: desafios e soluções. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, v. 12, n. 3.
- POSTGATE, J.R. (1979) *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge: Cambridge University Press.
- RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. (1994) Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of the Total Environment*, v. 149, n. 1-2, p. 1-38. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90002-7)
- RZECZYCKA, M.; MIERNIK, A.; MARKIEWICZ, Z. (2010) Simultaneous degradation of waste phosphogypsum and liquid manure from industrial pig farm by a mixed community of sulfate-reducing bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, v. 59, n. 4, p. 241-247.
- SAHINKAYA, E.; DURSUN, N.; OZKAYA, B.; KAKSONEN, A.H. (2013) Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage. *Minerals Engineering*, v. 48, p. 56-60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.019>
- TAYIBI, H.; CHOURA, M.; LÓPEZ, F.A.; ALGUACIL, F.J.; LÓPEZ-DELGADO, A. (2009) Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of the Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2377-2386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>
- WOLICKA, D. (2008) Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry. *Bioresources Technology*, v. 99, n. 13, p. 5666-5672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.029>
- WOLICKA, D.; BORKOWSKI, A. (2009) Phosphogypsum biotransformation in cultures of sulphate reducing bacteria in whey. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, n. 3, p. 322-327.



**Anexo 1 - Difratoograma de raio X da amostra de fosfogesso.**

