



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS AMBIENTAIS

GLEICE PAULA DE ARAUJO

**CONVERSÃO BIOLÓGICA DE SULFATO A SULFETO A
PARTIR DE RESÍDUOS DE GESSO SONICADOS**

Recife, 04 de Agosto de 2023

GLEICE PAULA DE ARAUJO

**CONVERSÃO BIOLÓGICA DE SULFATO A SULFETO A
PARTIR DE RESÍDUOS DE GESSO E ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Modelagem, Inovação e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Recife, 04 de Agosto de 2023

A663c Araujo, Gleice Paula de
Conversão biológica de sulfato a sulfeto a partir
de resíduos de gesso sonicados / Gleice Paula de
Araujo, 2023.
101 f.: il.

Orientador: Valdemir Alexandre dos Santo
Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de
Pernambuco. Programa de Pós-graduação em
Desenvolvimento de Processos Ambientais. Mestrado
em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2023.

1. Biotecnologia. 2. Bactérias anaeróbicas. 3. Sulfatos.
4. Sulfetos. 5. Gesso. 6. Resíduos industriais. 7. Esgotos.
8. Ultrassom. Título.

CDU 574.6

Luciana Vidal - CRB4/1338

CONVERSÃO BIOLÓGICA DE SULFATO A SULFETO A PARTIR DE RESÍDUOS DE GESSO SONICADOS

GLEICE PAULA DE ARAUJO

Examinadores:



Orientador

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP



Titular Interno

Prof. Dr. Marcos Antônio Barbosa de Lima
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE



Titular Externo

Prof. Dr. Luciana de Oliveira Franco
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Defendida em: 04 de Agosto de 2023
Coordenador (a): Sérgio Mendonça de Almeida

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Paulo José de Araujo e Maria José da Costa Araujo, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim, e não medirem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho.

Quero agradecer aos meus pais, Paulo José de Araujo e Maria José da Costa Araujo, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, a minha irmã Glecia Paula de Araujo e minha sobrinha Evilly Elanne de Araújo Santana por estarem sempre ao meu lado me apoiando.

Quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Valdemir Alexandre dos Santos, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho. Muito obrigada por me ter corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

Sou grata ao meu namorado Davi de Lima Cavalcanti que nunca me recusou amor, apoio e incentivo. Obrigada, por me ajudar nos inúmeros momentos de ansiedade e estresse e sempre me encorajar a seguir em frente.

Aos meus colegas do curso de Pós-graduação em desenvolvimento de processos ambientais (UNICAP), pelo companheirismo e apoio, em especial, Gilka da Silva Paiva e Marcelly Figueiredo Alves, que sempre estiveram presentes com palavras de encorajamento e força.

Aos professores do programa de pós-graduação em desenvolvimento de processos ambientais (UNICAP), pelos ensinamentos e por todo conhecimento transmitido durante o curso de Mestrado.

A todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa ao longo desses anos e me incentivaram, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

Ao órgão de fomento á pesquisa, CAPES pelo apoio na forma de bolsa para realização do programa de Mestrado.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivos Gerais	18
2.2 Objetivos Específicos	18
1. REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1. Gesso.....	19
1.2. Importância ambiental e industrial do sulfato.....	21
1.3. Bactérias redutoras de sulfato	23
1.4. Esgoto sanitário.....	28
1.5. Biorreatores.....	30
1.6 Fatores Responsáveis pela Redução Biológica de Sulfato	32
1.6.1 Temperatura.....	32
1.6.2 pH	32
1.6.3 Concentração de sulfatos na alimentação	33
1.6.4 Razão DQO/[SO ₄ ⁻²]	33
1.6.5 Fonte de carbono	33
1.6.6 Sonicação de resíduos de gesso	35
REFERÊNCIAS	38
CAPÍTULO II	50
ARTIGO A SER SUBMETIDO A REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS- A3	51
CONVERSÃO BIOLÓGICA DE SULFATO A PARTIR DE RESÍDUOS DE GESSO SONICADOS	51
CAPÍTULO III	82
CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
ANEXO	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação responsável pela pega do gesso adaptada de Weiser e Moreland (1932)	36
Figura 2: Acompanhamento de temperatura da suspensão resíduos de gesso-água para determinação do tempo adequado de ultrassonicação.....	54
Figura 3: Determinação do tempo de sonicação dos resíduos de gesso em forma de uma pasta água-gesso em condições e potencia 59	59
Figura 4: Diagrama de Pareto obtido para confirmação da importância estatística dos termos do modelo de previsão (barras à direita do p-valor) da redução biológica de sulfatos contidos em resíduos de gesso sonicados.....	64
Figura 5: Conversão de sulfato em função da temperatura (X_1) e do pH do meio (X_2)... 65	65
Figura 6: Conversão percentual de sulfato em função da temperatura (X_1) e da $[SO_4^{2-}]_0$ (X_3)	65
Figura 7: Conversão de sulfato em função da temperatura (X_1) e da razão $DQO/[SO_4^{2-}]$ (X_4)	66
Figura 8: Conversão de sulfato em função do pH (X_2) e da razão $DQO/[SO_4^{2-}]$ (X_4)	67
Figura 9: Conversão de sulfato a sulfetos em função do pH (X_2) e da $[SO_4^{2-}]$ (X_3)	68
Figura 10: Conversão de sulfato em função da $[SO_4^{2-}]$ (X_3) e da razão $DQO/[SO_4^{2-}]$ (X_4)	69
Figura 11: Condições de desejabilidade para a redução biológica de sulfato contido em resíduos de gesso pré-tratado com ultrassom.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores reais e codificados dos fatores para a aplicação do planejamento fracionário do tipo 2^4 para a conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados	58
Tabela 2: Valores reais e codificados dos fatores para a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR) à conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados	60
Tabela 3: Resultados da análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de conversão biológica de sulfatos, sulfetos em planejamento fracionário do tipo 2^4	60
Tabela 4: Matriz de planejamento com respostas para a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR) à conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados	61
Tabela 5: Resultados da análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de eficiência percentual de conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados ..	62
Tabela 6: Coeficientes de regressão obtidos para o modelo de previsão do processo de biorredução de sulfato de resíduo de gesso sonicado	69

RESUMO

Foi obtida a redução biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicado. O sulfato é um dos principais ânions presentes em águas contaminadas por resíduos industriais, dentre estes aqueles resultantes do descarte inadequado da indústria gesseira. Esta pesquisa visou converter, em condições operacionais adequadas, sulfatos contidos nos resíduos de gesso utilizando um consórcio de bactérias redutoras de sulfatos coletado em lamas de minas de Gipsita no Polo Gesseiro do Araripe. Para melhor biodisponibilizar os íons sulfatos os resíduos de gesso foram sonicados com frequência de 30 kHz e potência específica de 0,1 W/g de gesso. Realizou-se testes de sonicação para os resíduos de gesso tendo-se chegado a um tempo ótimo de 12 minutos. O meio de Starkey modificado, pela redução do teor de lactato de sódio e incorporação de esgoto sanitário sintético, foi usado para crescimento das BRSs. Utilizou-se um planejamento fatorial fracionário para identificar os fatores estatisticamente relevantes. As variáveis independentes estatisticamente relevantes foram: temperatura, pH, concentração inicial de sulfato e relação DQO/[SO₄⁻]. A redução percentual de sulfato foi utilizada como variável de resposta. Os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer com agitação e controle de temperatura, sob pressão ambiente para otimizar as condições de crescimento das BRSs presentes. Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo 2⁴ foi empregado para determinar as condições ideais de redução biológica do sulfato nos resíduos de gesso. As melhores condições foram 32°C, pH 7,5, concentração inicial de 2200 mg/L e DQO/[SO₄⁻] igual a 4, obtendo-se 93,15% de redução usando função de desejabilidade. A combinação da sonicação dos resíduos de gesso com esgoto sanitário não apenas aprimorou a biorredução, mas também reduziu custos do processo em escalas maiores, considerando o custo elevado do lactato como fonte de carbono.

Palavras-chave: Redução dissimilativa; Bactérias redutoras de sulfatos; Resíduos de gesso; Esgoto sanitário; Planejamento experimental; Ultrassom.

ABSTRACT

The sulfate ion is one of the main anions found in waters contaminated by industrial waste, especially those resulting from improper disposal in the gypsum industry. This research aimed to discover the optimal conditions for effective biological sulfate reduction. This was achieved through sonication of gypsum residues to make sulfate ions more accessible to bacteria in a consortium collected from gypsum mine sludge in the Araripe Gypsum Polo, Pernambuco, using sewage as a nutrient source. Experiments were conducted in Erlenmeyer flasks equipped with agitation and temperature control, operating at ambient pressure to create ideal conditions for the growth of Sulfate-Reducing Bacteria (SRBs) present. The culture medium, based on Starkey's medium (DONG et al., 2020), was modified by reducing sodium lactate content and incorporating sewage. The gypsum, after undergoing pretreatment with ultrasonic waves (US) at 30 kHz for 12 minutes, was aimed at activating and making sulfate ions available, resulting in greater exposure to SRBs more effectively. A fractional factorial design was used to determine the critical factors for biological sulfate reduction. Independent variables included temperature, pH, initial sulfate concentration, and COD/[SO₄⁻] ratio, with the percentage reduction of sulfate as the response variable. A 2⁴ experimental design, specifically a Central Composite Rotatable Design (CCRD), was employed to identify the optimal conditions for biological sulfate reduction in gypsum residues. The optimized conditions were 32°C temperature, pH 7.5, initial sulfate concentration of 2200 mg/L, and COD/[SO₄⁻] ratio of 4, resulting in a 93.15% reduction percentage using the desirability function. The pretreatment of gypsum residues with ultrasound aimed to activate and make sulfate ions available, enhancing their exposure to SRBs. The combination of sonication of gypsum residues and the use of sewage not only improved bioreduction efficiency but also reduced process costs on a larger scale due to the high cost of lactate as a carbon source.

Keywords: Dissimilative reduction; Sulfate-reducing bacteria; Gypsum waste; Sanitary sewage; Experimental planning; Ultrasound.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O reaproveitamento de resíduos para integrá-los em novos processos produtivos é uma tarefa complexa que requer conhecimento científico, técnico, de mercado e até mesmo aspectos legais (KUMAR; KUMAR; PANDEY, 2021; SILVA, 2020). Independentemente do caso, é importante preencher certos requisitos básicos, tais como: (a) identificar com precisão o resíduo gerado e seus contaminantes em diferentes cenários; (b) determinar a disponibilidade de cada tipo de resíduo; (c) investigar oportunidades de reciclagem tecnicamente viáveis e competitivas em diferentes mercados; (d) estabelecer modelos de negócio, incluindo a participação dos geradores de resíduos e produtores nos custos do sistema em diferentes cenários, além de procurar parceiros interessados. No entanto, além de ser uma atividade complexa, o desenvolvimento de um novo produto ou processo que envolva o aproveitamento de resíduos requer um substancial conhecimento de novas rotas produtivas (HOANG, et al., 2022).

O sulfato, na forma mais oxidada do enxofre, é um dos principais ânions encontrados em águas contaminadas por resíduos da indústria gesseira. O gesso é um material amplamente utilizado em diversas aplicações devido às suas propriedades físicas e químicas. É composto principalmente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), uma substância que, quando misturada com água, forma uma pasta maleável que endurece rapidamente por meio da reação química de hidratação. Essa capacidade de se solidificar (pega) torna o gesso um material versátil e amplamente empregado em diferentes setores (DING, et al., 2023). O gesso pode ser transformado em sulfetos por ação de bactérias redutoras de sulfato (SRB), resultando na produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). O H_2S é um importante produto natural que participa de muitos processos biogeoquímicos e pode impactar o meio ambiente de forma positiva ou negativa (MELGAÇO; QUITES; LEÃO, 2020).

Existem dois caminhos dissimilatórios que utilizam enxofre inorgânico comoceptor final de elétrons para a redução do sulfato, e esses processos ocorrem apenas em condições anaeróbias. Na redução dissimilatória, o sulfato é convertido em H_2S e excretado, enquanto na redução assimilatória, o enxofre orgânico é utilizado pelas células desses microrganismos como fonte de enxofre para suas necessidades biossintéticas (ZHOU, et al., 2023). A redução dissimilatória do sulfato é de grande importância, pois o gás sulfídrico produzido pode reagir com metais presentes no ambiente formando sulfetos metálicos. (SUJITH; GONSALVES, 2021). As BRSs são um grupo de microrganismos que desempenham um papel importante no ciclo do enxofre e têm a capacidade de reduzir sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}) em condições

anaeróbicas. Essas bactérias têm grande importância ambiental e biotecnológica devido ao seu papel na ciclagem do enxofre e sua participação em processos de tratamento de águas residuais (NIE, et al., 2021). São conhecidos cerca de 40 gêneros dessas bactérias, sendo os principais *Desulfobacter*, *Desulfuromonas* e *Desulfovibrio* (WU et. al., 2021).

A aplicação de técnicas ultrassônicas, como a ultrassonicação, pode auxiliar na biodisponibilização de sulfatos. A ultrassonicação envolve a aplicação de ondas ultrassônicas de alta frequência em um meio líquido. Essas ondas geram ciclos de compressão e rarefação no líquido, criando cavitação, ou seja, a formação e colapso de bolhas microscópicas (MEHTA et al., 2022). A cavitação gerada durante a ultrassonicação pode resultar em diversas ações que favorecem a biodisponibilização de sulfatos, tais como: ruptura celular, maior área superficial, desestabilização de precipitados e ativação enzimática. A utilização de técnicas ultrassônicas pode, portanto, melhorar a eficiência de processos de biodisponibilização de sulfatos em diversos contextos, como na recuperação de enxofre elementar a partir de resíduos de gesso ou na remediação de solos contaminados com sulfatos (LIU, et al., 2021).

Os benefícios da utilização de esgoto sanitário como fonte de nutrientes são diversos como aproveitamento da fertilização agrícola, economia de água doce, redução da poluição, benefícios ambientais, entre outros. É importante ressaltar que o reúso de água residual deve ser feito de forma cuidadosa e de acordo com as regulamentações ambientais e de saúde. O tratamento avançado e rigoroso é fundamental para garantir que os padrões de qualidade necessários sejam atendidos, evitando riscos de contaminação e danos ao meio ambiente e à saúde pública (RORAT et al., 2029).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Definir condições experimentais adequadas para a redução de sulfato contido em resíduos de gesso a sulfetos, utilizando esgoto sanitário como fonte de nutrientes e pré-tratamento dos resíduos de gesso com ultrassom.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar tempo de sonicação dos resíduos de gesso;
- Utilizar o esgoto sanitário como fonte de nutrientes e com isso diminuir a quantidade de lactato usado como fonte de energia pelas BRSs;
- Aplicar planejamento experimental fracionário para selecionar fatores relevantes para a redução biológica de sulfato;
- Aplicar Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para selecionar condições adequadas para a redução biológica de sulfatos;
- Aplicar Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) na obtenção de um modelo estatístico de previsão para o processo de redução biológica do sulfato presente nos resíduos de gesso;
- Usar a ferramenta de desejabilidade para auxiliar na melhoria global do processo, permitindo identificar as melhores condições para atingir os resultados desejados de forma simultânea em múltiplas variáveis de interesse.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. Gesso

A origem do gesso está associada à formação geológica de depósitos de gipsita, que é a rocha mineral a partir da qual o gesso é extraído. A gipsita é um mineral composto principalmente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esse mineral é formado por processos geológicos ao longo de milhões de anos (WEBER, et al., 2021). A gipsita é originada, principalmente, por meio da precipitação química de sulfato de cálcio em condições específicas de temperatura e pressão em ambientes sedimentares. A deposição de sais de sulfato de cálcio pode ocorrer em lagos e mares antigos, onde altas concentrações de íons de cálcio e sulfato se combinam para formar cristais de gipsita (ESCAVY, HERRERO, 2013).

Ao longo do tempo geológico, com a movimentação da crosta terrestre, esses depósitos podem ser enterrados e submetidos a processos de compactação e diagênese, que resultam na consolidação da gipsita em formações rochosas. Essas formações geológicas são chamadas de jazidas de gipsita (GUIBOURDENCHE, et al., 2022). As jazidas de gipsita são encontradas em várias partes do mundo, com depósitos significativos localizados em países como Brasil, Canadá, Estados Unidos, Espanha, China, Tailândia, entre outros. O Polo Gesseiro do Araripe, no nordeste do Brasil (estados de Pernambuco, Ceará e Piauí), é uma das regiões com uma das maiores reservas de gipsita do mundo (ROCHA, 2017).

A extração da gipsita nas jazidas é realizada por meio de mineração a céu aberto ou de forma subterrânea, dependendo da profundidade e extensão do depósito. O minério é então processado para a obtenção do gesso em diferentes formas, que é utilizado em diversas aplicações, como na construção civil, agricultura, indústria de cimento, medicina e outros setores (GUIBOURDENCHE, et al., 2022).

O gesso é produzido a partir da desidratação parcial do mineral Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo essencialmente um sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Produzido, processado e convertido em vários produtos, o gesso é amplamente utilizado na indústria da construção civil como importante componente de pré-moldados como placas de teto, blocos de divisórias, placas de divisórias (drywalls), sancas, revestimentos de paredes, entre outras aplicações (GUEDRI et al., 2023). As atividades de construções, reformas ou demolição geram grandes quantidades de resíduos chamados resíduos de construção e demolição (RCD), a composição típica de RCD inclui madeira, concreto, rochas, papel, plástico, resíduos de gesso e

metais pesados. A geração de resíduos de construção e demolição é significativa em áreas urbanas em todo o mundo, representando uma parcela considerável dos resíduos sólidos urbanos. O manejo adequado desses resíduos é essencial para evitar impactos negativos no meio ambiente, na saúde pública e no espaço urbano (ISLAM, et al., 2019).

O volume de resíduos de gesso gerado pode variar significativamente de uma região para outra, bem como em função dos métodos utilizados para coletar os dados. Estudos e pesquisas sobre a geração de resíduos de construção civil, incluindo o gesso, têm apontado uma variação de 10% a 28% em diferentes regiões do Brasil. Essa variação está relacionada a diversos fatores, como o tipo de construção predominante na região e a utilização do gesso em diferentes aplicações. Além disso, as práticas construtivas adotadas podem influenciar a quantidade de resíduos de gesso gerados, sendo que processos mais eficientes e com menor desperdício tendem a reduzir a geração de resíduos (CORDON; CAGNONI; FERREIRA, 2019; LIU et al., 2023).

Os resíduos de construção e demolição geralmente são volumosos e ocupam muito espaço. O seu descarte inadequado pode resultar em uma grande quantidade de entulhos em áreas urbanas, e o gesso é uma parte significativa dos resíduos gerados durante a construção e reforma de estruturas residenciais e prediais, o que apresentar riscos ambientais devido aos altos níveis de sulfato e metais pesados presentes no gesso (BUMANIS et al., 2022; CORDON; CAGNONI, 2019; CAMARINI; PINHEIRO, 2014). A reutilização dos RCD para atividades de construção é limitada devido ao alto teor de sulfato. Além disso, o descarte desses resíduos em aterros sanitários pode levar à formação de sulfeto biogênico, causando grandes problemas ambientais (KIJJANAPANICH et al., 2014).

A redução biológica de sulfato contido em resíduos de gesso, a sulfetos e enxofre elementar, tem despertado cada dia mais o interesse da comunidade científica. Vários materiais originados de resíduos sulfurosos como carvão, coque, borracha moída de pneus, resíduos de gesso, fosfogesso, entre outros, podem passar de passivos ambientais para a categoria de fontes de enxofre para produções biológicas de enxofre e de ácido sulfúrico (KREMSER et al., 2022). Dispõe-se para isso de uma grande variedade de microrganismos, tratando-se ainda de um processo simples, de baixo custo e com subprodutos que permitem reaproveitamentos. A busca de materiais alternativos para serem utilizados no processo de extração de enxofre de resíduos de gesso por bactérias redutoras de sulfato (BRSs) torna possível a utilização de um material residual abundante e pouco utilizado (ZANG et al., 2022).

Nos últimos anos, a construção civil abriu mais espaço para a incorporação de novas tecnologias que pudessem conciliar rapidez, economia e sustentabilidade, visando diminuir o custo das obras e manter o padrão de qualidade (REDDY; RAJA, 2021). Uma das maneiras de uso sustentável desse material é a partir da reciclagem ou reaproveitamento, de modo que seja possível sua reinserção de seus resíduos em processos produtivos e o descarte desses resíduos da construção e demolição (GHAFAR; BURMAN; BRAIMAH, 2020).

1.2. Importância ambiental e industrial do sulfato

O sulfato, radical básico do ácido sulfúrico, é um dos ânions existentes em maior quantidade na natureza. Tem origem nas águas subterrâneas oriundo de rochas carbonáticas compostas por calcita, dolomita e aragonita. Também devem ser incluídos minerais secundários como a gipsita, a pirita e, pela oxidação de sulfetos iônicos, compostos de metais de drenagem ácida de minas, assim como de efluentes de várias indústrias (ZHANG; WANG; LU, 2020), como as de mineração, pecuária, alimentos processados, papel e celulose, corantes, detergentes, entre outras (RUNTTI et al., 2018).

A maior fatia consumidora de enxofre está na indústria de fertilizantes para agricultura, que consome cerca de 60% da produção global (ALEXANDER et al., 2023). Utilizado como nutriente essencial para as plantas, a maior parte dos sulfatos é usada na forma de ácido sulfúrico para produzir ácido fosfórico e a partir deste, o fósforo, outro elemento nutricional essencial na fertilização de plantações. Com a queda nas emissões de enxofre, devido às restrições ambientais, os solos apresentam empobrecimento deste elemento e por isso a necessidade de reposição (WAGENFELD et al., 2019).

A adição de grupos sulfatos ao amido, segundo polímero natural mais abundante depois da celulose, aumenta a versatilidade e aplicabilidade de sua utilização. O amido modificado apresenta maior desempenho químico e biológico, como por exemplo, a solubilidade e hemocompatibilidade, e quando aplicados à estrutura de uma molécula terapêutica, dá a ela propriedades antifúngicas, antimicrobianas, antivirais, anticoagulantes, entre outras (JAYMAND 2022). Na indústria de polímeros, sulfatos podem ser aplicados tanto como matéria-prima como catalisadores de reações de síntese, como a vulcanização na fabricação de pneus mais duros e resistentes ao calor. A produção de baterias contendo metais sulfurosos pode aumentar a potência de armazenamento das mesmas com o menor custo, fator importante para armazenamento de energia renovável (WAGENFELD et al., 2019).

Apesar de sua grande aplicabilidade e importância na economia em diversos setores, em quantidades excessivas o sulfato oferece risco ao meio ambiente. Sulfato pode causar poluição das águas superficiais e subterrâneas, acidificação dos solos, levar a corrosão e/ou incrustação em tubulações, estruturas e equipamentos, além de retardo nos sistemas de irrigação e drenagem de água (BRAHMACHARIMAYUM; MOHANTY; GHOSH 2019). Quando em contato com animais, incluindo os seres humanos, grandes ingestões de sulfatos alteram os níveis de metahemoglobina e sulfemoglobina causando sintomas como desidratação e diarreia. Nos seres vivos vivos em águas doces podem ser letais devido à quebra do equilíbrio osmótico pois a alta concentração dos sulfatos leva a salinização da água (RUNTTI et al., 2018).

O ácido sulfúrico, solução aquosa de sulfato de hidrogênio forte e corrosiva, tem se apresentado como a grande utilização final do enxofre, uma vez que o consumo desse ácido tem sido considerado como um dos melhores índices de desenvolvimento de uma nação (KREMSER et al., 2022), que é geralmente produzido por transformação catalítica de dióxido de enxofre (SO_2) em trióxido de enxofre (SO_3), com posterior reação do SO_3 na etapa final do processo produtivo. É utilizado na produção de fertilizantes à base de fósforo e nitrogênio, no refino de petróleo, na lixiviação de minerais, ou seja, na extração industrial de cobre, zinco, níquel e titânio; na produção de insumos orgânicos e inorgânicos, em processos de fabricação de tintas e pigmentos, na indústria metalúrgica na produção de ferro, aço e não ferrosos; produção de Rayon e filme de celulose, papel e celulose e tratamento de água (MAROUSEK et al., 2019).

Geralmente, em processos inorgânicos de obtenção de ácido sulfúrico, o SO_2 é capturado pela queima direta do enxofre elementar ou via ustulação de sulfetos minerais de metais de base (cobre, zinco e chumbo). A captura de SO_2 a partir da queima direta dos sulfetos de metais de base e de enxofre têm sido melhorados, captando entre 95% e 99% dessas emissões (PAKOSTOVA; JONHSON, 2019). Contudo, é importante destacar que os métodos inorgânicos se mostram incompatíveis com as plantas fabris na cidade e no campo. As tecnologias que ainda não sofreram atualizações estão em locais remotos, a exemplo de indústrias localizadas na América do Sul, África do Sul e China, onde sofrem pressões ambientais cada vez maiores para adequações (ZAKER; FAUTEUX-LEFEBVRE; THIBAUT, 2021). Para implantar tecnologias de produção de ácido sulfúrico necessárias à redução de emissões nocivas, o aperfeiçoamento de rotas existentes implicaria em custos substanciais. Além disso, o transporte de ácido sulfúrico concentrado para indústrias onde serve de insumo apresenta riscos em seu manuseio, riscos ambientais e para saúde humana. Isto acontece em razão de na maioria das vezes tais instalações

serem localizadas em áreas remotas. Uma alternativa segura e viável é a produção biológica de ácido sulfúrico nas proximidades das fábricas. Tais alternativas devem envolver o aproveitamento de resíduos sulfurosos e insumos também advindos de passivos ambientais (TAYAR; PALMIERI; BEVILAQUA, 2022).

1.3. Bactérias redutoras de sulfato

As comunidades microbianas são cada vez mais aplicadas em biotecnologia. Muitas dessas aplicações dependem da interação entre essas comunidades, pois proporciona um maior nível de resiliência ao estresse ambiental. Dessa forma, as características oriundas da interação entre essas populações devem ser consideradas na utilização da otimização de determinado bioprocessos (CAVALIERE et al., 2017). Os compostos de enxofre existem em abundância nos ecossistemas e contribuem para a diversidade química da natureza. A biogeoquímica deste ciclo desempenha papel importante no clima através das reações de intemperismo, sendo determinante nos processos de redução e oxidação microbianas. Os compostos naturais de enxofre podem ser utilizados por microrganismos em processos biológicos e as formas mais comuns encontradas na natureza são os sulfatos e os sulfetos (SAMKAMALESON et al., 2020).

As bactérias redutoras de sulfato são de grande importância ecológica na biodegradação da matéria orgânica em todos os ambientes anaeróbios ricos em sulfatos. Essas bactérias representam um grupo diversificado de anaeróbios obrigatórios que prosperam em ambientes anóxicos, contendo materiais orgânicos e sulfato (TANG; BASKARAN; NEMAT, 2009). Algumas dessas espécies têm a capacidade de sobreviver na presença de oxigênio, sendo subdivididas em proteobactérias e em bactérias gram positivas, englobando espécies *psicrófilas* ou *extremófilas* com capacidade de se reproduzir em baixas temperaturas. As bactérias mesófilas estão inseridas na maioria dos microrganismos com crescimento ótimo em temperatura que varia entre 20°C e 45°C, e as termófilas, que conseguem sobreviver e desenvolver-se em temperaturas acima de 70°C como as *Termodessulfobactéria* e *Termodessulfobivrio* (CEA, P. A. et al., 2020).

Algumas BRSs anaeróbias obrigatórias desempenham papel importante na redução de compostos do enxofre utilizando o sulfato (SO_4^-) como aceptor de elétrons, em seu metabolismo, gerando como produto o sulfeto de hidrogênio - H_2S (TIAN et al., 2017). Essas BRSs estão presentes em ambientes como ecossistemas de água doce e marinha, fontes hidrotermais, áreas anaeróbicas do solo e zonas úmidas e utilizam o hidrogênio da matéria orgânica para obtenção de energia por oxidação. Na redução de sulfato, os doadores de elétrons são os ácidos graxos de

cadeia curta como o lactato, o acetato, ácidos de cadeia longa, e compostos aromáticos (DORDEVIÉ et al., 2021). Embora sejam microrganismos que estão envolvidos em processos de corrosão metálica têm-se mostrado de forma promissora na remoção de sulfato e metais pesados de águas residuais e no emprego do uso de tecnologias como marcadores ambientais, com o objetivo de contribuir na análise da corrosão (ASIF et al., 2021).

As bactérias redutoras de sulfato são procariontes do domínio Archea que atuam de forma essencial em ambientes anaeróbios e sua utilização em processos biotecnológicos como a biorredução do sulfato em tratamento de efluentes, drenagem de minas e em compostos de sulfato de cálcio, desempenhando papel fundamental na produção de enxofre e no ciclo do carbono. São microrganismos que possuem uma grande variedade metabólica, utilizando diversas fontes de substâncias orgânicas e inorgânicas para geração de energia (AYANGBENRO; OLANREWAJU; BABALOLA, 2018). São microrganismos que têm a capacidade de reduzir o sulfato presente em águas residuais, e são amplamente usadas para reduzir os níveis de sulfato encontrados em resíduos de gesso. Existem várias espécies de bactérias redutoras de sulfato com diferentes graus de eficiência na redução de sulfato. As espécies mais comuns usadas para a redução biológica dos resíduos de gesso são as bactérias do gênero *Desulfovibrio*, particularmente as espécies *Desulfovibrio desulfuricans* (FU, et al., 2023), *Desulfovibrio vulgaris* (WOODARD; UEKI; LOVLEY, 2023), *Desulfobacterium autotrophicum* (DIAO, et al., 2023) e *Desulfotomaculum reducens* (RAYA, et al., 2023).

As BRSs do gênero *Desulfovibrio* são capazes de reduzir o sulfato em águas residuais, usando o enxofre inorgânico como fonte de energia. Elas também são capazes de metabolizar outras substâncias, como sulfato: as bactérias *Desulfovibrio* são bem conhecidas por sua capacidade de realizar a redução dissimilatória de sulfato, convertendo o sulfato em sulfeto de hidrogênio (H₂S) em condições anaeróbicas. (HAGAR, et al., 2022); compostos orgânicos de enxofre: As *Desulfovibrio* podem metabolizar uma ampla gama de compostos orgânicos de enxofre, como sulfitos, tiosulfatos e mercaptano (GUPTA; GERMIDA, 2021); ácidos orgânicos de cadeia curta: Essas bactérias são capazes de utilizar ácidos orgânicos de cadeia curta, como acetato e propionato, como fonte de carbono e energia (SCHMIDTOVA; BALDWIN, 2011); hidrocarbonetos: estudos sugerem que certas espécies de *Desulfovibrio* são capazes de metabolizar hidrocarbonetos, como n-alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno (WARTELL; BOUFADEL; RODRIGUEZ-FREIRE, 2021). As bactérias redutoras de sulfato têm sido amplamente estudadas e utilizadas na remediação de solos

contaminados por metais pesados. Essas bactérias possuem a capacidade de reduzir o sulfato presente no solo e formar sulfetos insolúveis, precipitando assim os metais pesados em formas menos tóxicas e menos solúveis. A aplicação de bactérias redutoras de sulfato em processos de redução biológica de resíduos de gesso é uma estratégia promissora para a remediação de solos contaminados com gesso e metais pesados associados (LAKSHMI, et al., 2021)

Nos processos sulfidogênicos, a produção de H_2S envolve o metabolismo de microrganismos com capacidade de reduzir compostos que contém enxofre, como também, de oxidar fontes de carbonos orgânicos e inorgânicos para seu crescimento (KUSHKEVYCH et al., 2018). O sulfeto de hidrogênio é o principal produto da decomposição da matéria orgânica originada de resíduos industriais, a qual sofre ação de microrganismos quimilitróficos que fazem parte do metabolismo anaeróbico de determinados grupos de bactérias redutoras de sulfato (KUSHKEVYCH et al. 2021).

A redução biológica por BRSs é uma das alternativas para mitigar a emissão de sulfato originado das atividades industriais como na produção de fertilizante, borracha, pigmentos, mineração, esgotos domésticos, entre outras, que podem provocar contaminação das águas residuais em virtude da lixiviação para o solo e águas subterrâneas (REIS et al., 2022). A transformação inicia-se na redução de sulfatos utilizando fontes de carbono baratas. O mecanismo básico utilizado pelas BRSs na redução de sulfato consiste na redução dissimilatória de sulfato e no aproveitamento das fontes de carbono como doadores de elétrons, para promover a produção do H_2S , a exemplo das *Desulfobacter* e *Desfulvibrio*, classificadas como sulfidogênicas, considerando sua capacidade de usar o sulfato como fonte de energia, utilizando-o nas reações para produzir nova biomassa (ZHANG et al., 2016).

Conforme pesquisa realizada por Zhang et al. (2022), mostra que com rápido crescimento da economia e da população, os efluentes contendo sulfato provenientes de atividades industriais e humanas tornaram-se gradualmente uma ameaça potencial à segurança ecológica. Além disso, o mecanismo de influência de fatores ambientais na atividade metabólica de uma BRSs foi analisado sob a perspectiva de pH, temperatura, relação DQO/SO_4^- , doadores de elétrons, potencial de oxidação-redução, tempo de retenção hidráulica, íons concomitantes e efeito sintrófico/competitivo, aplicações e estratégias de aprimoramento para BRSs. As análises devem focar em genes funcionais e enzimas, na redução de assimilação de sulfato, capacidade de oxidação completa, estabelecimento de modelos matemáticos que simulem a atividade metabólica e sua eficiência, no desenvolvimento de novas fontes de carbono adequadas, no valor

potencial de metais pesados, na recuperação de enxofre elementar, na redução de sulfato e na exploração do mecanismo de interação entre bactérias que respiram organohaletos.

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos problemas ambientais mais sérios enfrentados pela indústria de mineração. O pH dessas águas residuais geralmente é ácido e rico em íons de sulfato, íons de ferro e íons metálicos tóxicos em concentrações específicas (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , etc.). A absorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e outros íons metálicos pesados presentes na DAM pode ocorrer na cadeia alimentar e afetar a saúde humana. O método microbiano utilizando bactérias redutoras de sulfato como a cepa dominante é uma tecnologia promissora para o tratamento de DAM (YUYA et al., 2019). O método anteriormente citado apresenta as vantagens de alta eficiência, baixo consumo de energia e amigável ao meio ambiente, o que tem despertado a atenção dos pesquisadores.

As SRB são ubíquas no ambiente natural e podem utilizar lactato de sódio, etanol, H_2 e outros doadores de elétrons para reduzir o íon sulfato em condições anaeróbicas (ou anóxicas), produzindo sulfeto (incluindo S^- , HS^- e H_2S) para precipitar metais pesados e produzir substâncias alcalinas para melhorar o pH. As SRB desempenham um papel importante no ciclo biogeoquímico do enxofre e no processo microbiano de dessulfurização (MUHAMMAD et al., 2018). Esses estudos realizados por Muhammad et al. (2018), mostraram que as SRB podem remover sincronicamente íons de sulfato e metais pesados. A taxa de fixação de íons de ferro, cobre, chumbo e outros metais pesados pode chegar a 87-100%. A porcentagem de remoção de Mn^{2+} e Pb^{2+} pelas SRB pode ser de 93% e 90%. As SRB também têm um bom efeito de remoção de sulfato e metais pesados em DAM. A adequação do ambiente ao crescimento das SRB pode melhorar a atividade metabólica das bactérias.

Vários fatores afetam o metabolismo das SRB, como temperatura, pH ambiental, concentração de S^{2-} e DQO/SO_4^- . Estudos mostraram que o crescimento das BRSs é fortemente afetado pelo pH ambiental e temperatura. A flora das BRSs pode morrer em temperaturas muito altas, mas a população de BRSs pode existir em temperaturas adequadas. A atividade das BRSs aumenta com o aumento da temperatura, mas temperaturas mais altas também podem levar à morte das bactérias (MUKWEVHO; MAHARAJH; CHIRWA 2020). A atividade das BRSs é mais forte em temperaturas em torno de 30°C , enquanto é fraca em temperaturas de 50°C . Baixas temperaturas e baixos valores de pH podem reduzir a eficiência de redução de sulfato pelas BRSs. O S^- tem um efeito inibitório sobre o crescimento das BRSs, e a inibição aumenta com o aumento da concentração de S^- . Diferentes valores de DQO/SO_4^- afetam o ambiente

simbiótico entre as BRSs e os metanógenos, levando ao crescimento de cepas dominantes diferentes e afetando indiretamente a eficiência de redução de sulfato (LIU et al., 2018).

A competição existente entre as bactérias redutoras de sulfato e as metanogênicas, em virtude as suas condições de vida serem semelhantes, é um fator que inspira cuidados na biorredução de sulfatos. Essa condição competitiva favorece aos substratos como hidrogênio e acetato, provocando uma inibição na digestão anaeróbia, impedindo uma melhor produção de biogás, devido ao coeficiente de afinidade do hidrogênio ser maior para as BRSs, deixando as metanogênicas em desvantagem para o consumo desse íon (CEA, et al., 2020). Entretanto, no estudo realizado por Wei et al. (2018), foi demonstrado que quando existiu a presença de ferro de valência zero em um biorreator anaeróbio, a ação das metanogênicas foi melhorada, tendo em vista, que houve considerável degradação de propionato e inibição do sulfato existente em excesso no lodo. Dessa forma, na escolha do material de confecção do biorreator isto deve ser levado em conta.

Kanazawa et al. (2020), conduziram experimento para melhorar o rendimento da produção metano, mesmo com auxílio de sulfato. Estes pesquisadores utilizaram um novo processo de pré-tratamento para o excesso de adicionando gesso em pó (sulfato de cálcio) obtido de resíduos de pré-moldados. Quando sulfato de cálcio foi adicionado ao excesso de lodo gerado por uma estação de tratamento de águas residuais municipais, a produção de acetato foi aumentada devido à redução do sulfato e a liberação de fósforo foi reduzida pela formação de fosfato de cálcio. No experimento de pré-tratamento realizado a 25°C e com um tempo de retenção do lodo (TRL) de 10 dias, utilizando sulfato de cálcio, foram produzidos $1935 \pm 395 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de acetato com $1070 \pm 255 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato, que foi reduzido. Foram observadas bactérias do gênero *Desulfobulbus*, capazes de oxidar matéria orgânica de forma incompleta para acetato, no lodo pré-tratado. O lodo pré-tratado foi posteriormente utilizado para digestão anaeróbia mesofílica. O rendimento de metano do lodo pré-tratado foi 1,2 vezes maior do que o do lodo não pré-tratado em um TRL de 30 dias, indicando que o pré-tratamento usando gesso em pó pode melhorar a produção de metano. O fósforo foi liberado do lodo não pré-tratado no digestor. No entanto, observou-se uma diminuição no teor de fósforo, resultando em um lodo digerido contendo fosfato de cálcio que é útil para a agricultura.

1.4. Esgoto sanitário

O lodo é um resíduo gerado em diversos processos, como no tratamento de águas residuais em estações de tratamento de esgoto, na produção de papel e celulose, na indústria química, entre outros. O lodo tem sido objeto de estudos e pesquisas devido ao seu potencial para ser utilizado em tecnologias ambientais com o objetivo de obter nutrientes e fontes de energia a partir de resíduos industriais, objetos biológicos e poluentes orgânicos. (KANDA, et al., 2019). Nos últimos anos, ocorreu uma redução no uso de fertilizantes fosfatados, potássicos e nitrogenados, o que está associado a uma diminuição nos recursos naturais necessários para produzir tais fertilizantes. A solução para esse problema pode ser o uso de resíduos orgânicos que contenham fósforo (P), nitrogênio (N) e potássio (K) (XIE, et al., 2023). Um desses resíduos é o lodo de esgoto. De acordo com Yuan et al. (2016), e Gryshko e Korinovskya (2016), o lodo de esgoto contém em média 1 a 3% de nitrogênio, 1 a 5% de fósforo e 0,2% a 0,7% de potássio, sendo, portanto, uma excelente fonte para isolamento ou recuperação de elementos biogênicos.

O esgoto doméstico é composto por água usada na cozinha, banheiro, sanitários, etc. Os fatores que contribuem para as variações nas características do esgoto doméstico incluem o consumo diário per capita de água, a qualidade do abastecimento de água e o tipo, condição e extensão do sistema de esgoto, bem como os hábitos das pessoas. O esgoto municipal, que contém tanto águas residuais domésticas quanto industriais, pode variar de lugar para lugar, dependendo do tipo de estabelecimentos industriais presentes (SEIPLE; COLEMAN; SKAGGS, 2017).

A importância da temperatura no esgoto para indicar a solubilidade do oxigênio, o que afeta a capacidade de transferência dos equipamentos de aeração em sistemas aeróbicos e a taxa de atividade biológica. Temperaturas extremamente baixas afetam negativamente a eficiência dos sistemas de tratamento biológico e a eficiência da sedimentação (SKOUTERIS et al., 2020).

A concentração de íons hidrogênio expressa como pH é um parâmetro valioso na operação de unidades biológicas. O pH do esgoto fresco é ligeiramente superior à água fornecida à comunidade. No entanto, a decomposição da matéria orgânica pode reduzir o pH, enquanto a presença de águas residuais industriais pode causar flutuações extremas. Geralmente, o pH do esgoto está na faixa de 5,5 a 8,0 (DAI, et al., 2023).

O esgoto doméstico fresco tem uma aparência ligeiramente sabonosa e turva, dependendo de sua concentração. Com o tempo, o esgoto fica velho, escurece em cor e adquire um cheiro pronunciado devido à atividade microbiana. Embora o esgoto geralmente contenha menos de

0,5% de sólidos, sendo o restante, água, a presença dos sólidos não pode ser negligenciada, pois esses sólidos são altamente degradáveis e requerem uma disposição adequada. Os sólidos do esgoto podem ser classificados em sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e sólidos suspensos voláteis (ASKARI; LASAKI; MAURER; SCHÖNBERGER, 2023). O conhecimento da fração volátil ou orgânica dos sólidos, que se decompõe, é necessário, pois isso constitui a carga nas unidades de tratamento biológico ou nos recursos de oxigênio de um curso d'água quando o esgoto é descartado por diluição. A estimativa dos sólidos suspensos, orgânicos e inorgânicos, fornece uma imagem geral da carga no sistema de sedimentação e remoção de areia durante o tratamento do esgoto. A fração inorgânica dissolvida deve ser considerada quando o esgoto é utilizado para irrigação de terras ou quando se planeja qualquer outro tipo de reutilização (TAO, 2019).

Os principais compostos de nitrogênio presentes no esgoto doméstico incluem proteínas, aminas, aminoácidos e ureia. O nitrogênio amoniacal no esgoto é resultado da decomposição bacteriana desses constituintes orgânicos. Como o nitrogênio é um componente essencial do protoplasma biológico, sua concentração é importante para o funcionamento adequado dos sistemas de tratamento biológico e para o descarte em terra. Geralmente, o esgoto doméstico contém nitrogênio suficiente para atender às necessidades do tratamento biológico. No caso de águas residuais industriais, se não houver nitrogênio suficiente, é necessário adicioná-lo externamente. Em geral, o teor de nitrogênio no esgoto não tratado é observado na faixa de 20 a 50 mg·L⁻¹, medido como TKN (nitrogênio total de Kjeldahl) (REDDY, et al., 2017).

O fósforo é adicionado ao esgoto doméstico por meio de resíduos alimentares que contêm fósforo e seus produtos de decomposição. O uso de quantidades maiores de detergentes sintéticos contribui significativamente para o teor de fósforo no esgoto. O fósforo também é um nutriente essencial para os processos biológicos. A concentração de fósforo no esgoto doméstico geralmente é adequada para sustentar o tratamento biológico aeróbico de águas residuais. No entanto, isso se torna uma preocupação quando o efluente tratado é reutilizado. A concentração de PO₄ (fosfato) no esgoto bruto geralmente é observada na faixa de 5 a 10 mg·L⁻¹ (COMBER, et al., 2012).

A concentração de cloretos em excesso em relação à água de abastecimento pode ser usada como um indicador da força do esgoto. A contribuição diária de cloretos em média é de cerca de 8 gramas por pessoa. Com base em um fluxo médio de esgoto de 150 LPCD (litros *per capita* por dia), isso resultaria em um teor de cloretos no esgoto que é de 50 mg·L⁻¹ mais alto do que o

da água fornecida por empresas de abastecimento. Qualquer aumento anormal deve indicar o descarte de resíduos contendo cloretos ou a infiltração de água salina do subsolo, este último também contribuindo para os sulfatos, o que pode levar à geração excessiva de sulfeto de hidrogênio (BONETTA et al., 2022).

Uma grande variedade de microrganismos (que podem estar presentes no esgoto ou no corpo d'água receptor) interage com a matéria orgânica, utilizando-a como fonte de energia ou material. A utilização da matéria orgânica pelos microrganismos é chamada de metabolismo (KOUL et al., 2022). A conversão da matéria orgânica pelos microrganismos para obter energia é chamada de catabolismo, e a incorporação da matéria orgânica no material celular é chamada de anabolismo. Para descrever o metabolismo dos microrganismos e a oxidação da matéria orgânica, é necessário caracterizar quantitativamente a concentração de matéria orgânica em diferentes formas. Devido à enorme variedade de compostos orgânicos no esgoto, é impraticável determiná-los individualmente. Portanto, deve-se usar um parâmetro que caracterize uma propriedade comum a todos eles. Na prática, podem ser usadas duas propriedades da maioria dos compostos orgânicos: (1) eles podem ser oxidados; e (2) eles contêm carbono orgânico (HERRERO; ZARTMAN, 2021).

Para caracterização físico-química dos esgotos sanitários existem dois testes padronizados baseados na oxidação de matéria orgânica: 1) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e 2) Demanda Química de Oxigênio (DQO). Em ambos os testes, a concentração de matéria orgânica é medida durante o teste (López-Ocaña et al., 2018). Segundo os referidos autores, as principais diferenças entre os testes de DQO e DBO estão no oxidante utilizado e nas condições operacionais impostas durante o teste, como oxidação bioquímica e oxidação química. Outro método para medir a matéria orgânica é o desenvolvimento do teste de Carbono Orgânico Total (COT) como uma alternativa para quantificar a concentração de matéria orgânica (HOFFLAND; KUYPER, 2020).

1.5. Biorreatores

Os biorreatores são tanques ou recipientes nos quais as células ou enzimas transformam matérias-primas em produtos bioquímicos e subprodutos menos desejáveis, são utilizados para realizar processos biológicos em escala controlada, sejam em laboratórios de pesquisa, indústrias ou outras aplicações. Eles fornecem um ambiente ideal para o crescimento e atividade de microrganismos, permitindo o controle de diversos parâmetros para otimizar o processo

biológico. Dessa forma desempenham um papel crucial em sistemas biotecnológicos utilizados em aplicações agrícolas, ambientais, industriais e médicas (SHANMUGAM, et al., 2022).

Os biorreatores são projetados para fornecer condições controladas de temperatura, agitação, aeração, pH, pressão e outros fatores relevantes para o crescimento e atividade dos microrganismos ou células. A utilização de biorreatores é comum em diversas áreas, como biotecnologia, produção de alimentos, produção de medicamentos, tratamento de efluentes, pesquisas microbiológicas e outras aplicações industriais (ALKARIM, et al., 2023).

Existem diferentes tipos de biorreatores, que variam em tamanho, design e características específicas, dependendo das necessidades e objetivos do processo biológico em questão. Alguns exemplos de biorreatores incluem:

-Biorreator agitado: Este é um dos tipos mais comuns de biorreatores, que promove a agitação do meio de cultivo para garantir a homogeneização e mistura adequada dos microrganismos com o substrato (SEIDEL; EIBL-SCHINDLER; EIBL, 2022).

-Biorreator de fermentação: Projetado especificamente para realizar processos de fermentação, como a produção de álcool, enzimas, ácidos orgânicos e outros produtos industriais (HAJAYA; SHAQARIN, 2022).

-Biorreator de leito fixo: Neste tipo de bioreator, o meio de cultivo passa através de um leito fixo de microrganismos, permitindo reações de adsorção e processos de tratamento de efluentes (FIOL, et al., 2023).

-Biorreator de membrana: Utiliza membranas para separar os microrganismos do meio de cultivo, permitindo a realização de processos de fermentação em batelada ou contínuos (ASVAD, et al., 2023).

-Biorreator de leito fluidizado: Neste tipo de bioreator, os microrganismos são suspensos em partículas de meio poroso fluidizado, proporcionando uma alta área de contato e eficiência de transferência de massa (FERREIRA, et al., 2023).

Os bioreatores são essenciais para o desenvolvimento e otimização de processos biotecnológicos e industriais, permitindo o controle rigoroso das condições de cultivo e a maximização da eficiência do processo biológico em questão (PINTO, et al., 2023).

Os frascos erlenmeyer são amplamente utilizados como reatores em escala de laboratório devido à sua praticidade e versatilidade. Os erlenmeyer são feitos de vidro, possuem um formato cônico com uma abertura estreita, o que facilita o manuseio durante as pesquisas e experimentos quando usados em escala de laboratório. São usados principalmente para iniciar

estudos e otimização de procedimentos desenvolvidos em escala laboratorial (DONG et al., 2023). O processo pode ocorrer com ou sem agitação e aeração por difusão (Incubadora Shaker com Agitação Orbital e Aquecimento). Suas vantagens são: facilidade de manuseio durante a pesquisa, baixo custo, permite testes simultâneos múltiplos, aeração passiva. Suas desvantagens são: baixa capacidade de controlar parâmetros e de regular o processo (SCHIRMER et al., 2022).

Os frascos Erlenmeyer permitem a realização de testes simultâneos em vários frascos, o que é útil para experimentos em paralelo ou para avaliar diferentes condições ao mesmo tempo. Em alguns casos, a agitação do líquido no frasco Erlenmeyer pode proporcionar uma aeração passiva, permitindo a troca de gases com o ambiente sem a necessidade de sistemas de aeração complexos (CHEN; GUO; ZHANG, 2022).

1.6 Fatores Responsáveis pela Redução Biológica de Sulfato

1.6.1 Temperatura

Os microrganismos sulfato-redutores têm uma temperatura ótima onde a redução de sulfato e o crescimento celular são máximos. Normalmente, as melhores condições estão entre 20-45°C, mas algumas espécies *psychrophilic* (que vivem em ambientes frios) podem ter taxas de redução de sulfato 10-50% maiores acima da temperatura ótima de crescimento (QIAN, et al., 2019). Para operações em baixa temperatura (abaixo de 8°C), é necessário fornecer alcalinidade externa. O pH ótimo para a redução de sulfato geralmente é entre 7.0-8.0 (SÁNCHEZ, et al., 2014).

1.6.2 pH

Muitos fatores e compostos podem afetar o crescimento e atividade de micro-organismos sulfato-redutores. Os micro-organismos sulfato-redutores são sensíveis a vários fatores e compostos que podem influenciar seu crescimento e atividade. Um dos fatores críticos é o pH do meio, pois um pH muito baixo pode afetar negativamente a capacidade desses micro-organismos em realizar a redução de sulfato. Em estudos recentes, verificou-se que o desempenho da redução de sulfato não sofreu grandes alterações em valores de pH entre 4,5 e 3,3. No entanto, quando o pH atingiu 3,0, os micro-organismos sulfato-redutores não foram capazes de se recuperar, resultando em uma eficiência de redução de sulfato de apenas 14% (SANTOS, et. al., 2023).

A redução do sulfato produz alcalinidade, permitindo que os microrganismos controlem o pH dentro do meio reacional. Estudos mostraram que os reductores de sulfato podem se recuperar mesmo em condições extremamente ácidas (pH 1,0), com um bom desempenho ao voltar para condições mais moderadas (JIAO, et al., 2023).

1.6.3 Concentração de sulfatos na alimentação

A redução de sulfato é afetada pela concentração de sulfato no substrato de alimentação (LI, et al., 2023) Estudos mostraram que o crescimento da biomassa acelerou com concentrações de sulfato até 2500 mg/L, mas que a eficiência de redução de sulfato depende das espécies microbianas e de suas interações. Excesso de sulfeto tem um impacto sobre o desempenho do reator, ainda que o mecanismo exato não seja totalmente claro. Concentrações de sulfato acima de 750 mg/l a pH 7,8, e 1000 mg/l a pH 8,0 significativamente afetam o desempenho. Além disso, excesso de acetato pode ser inibidor entre 880–5500 mg/L a pH 6.0, e 7000 mg/L a pH 6.9–7.4. (ZHAO, et al., 2023). Acumulação de acetato pode ser devido à ausência de oxidantes completos ou usuários de acetato, bem como a taxa de oxidação lenta. Inibição de acetato e sulfeto pode afetar a consumação de acetato, assim como a competição entre oxidantes completos e incompletos para sulfato (HARAHAP; AHRING, 2023).

1.6.4 Razão DQO/[SO₄⁻²]

A mineralização da matéria orgânica pode ser realizada através da redução de sulfato, sendo a relação DQO/[SO₄⁻²] um dos principais fatores que determina a extensão deste processo. Quando a relação DQO/[SO₄⁻²] é maior que 0,67, a remoção de matéria orgânica só pode ocorrer através da metanogênese (LI; TABASSUM, 2022). Quando a relação é superior a 1,6, o lactato é degradado principalmente por metanogênese, enquanto que, para relações menores que 1,6, a sulfetogênese é o processo dominante. Valores intermediários (entre 1,7 e 2,7) resultam em competição entre as Bactérias Metanogênicas Acetotróficas e as Bactérias Redutoras de Sulfato Acetotróficas (BRAHMACHARIMAYUM; MOHANTY; GHOSH, 2019).

1.6.5 Fonte de carbono

Uma fonte de carbono/doador de elétrons é necessária para a redução biológica de sulfato, geralmente em forma de compostos orgânicos (com exceção da combinação de hidrogênio e CO₂). Para águas residuárias de mineração, é necessário adicionar um substrato

externo, como carbono, nitrogênio e fósforo, em uma proporção de C:N:P de 110:7:1 (LI, et al., 2023). Pequenas quantidades de metais, como níquel e ferro, também são necessárias como cofatores para enzimas (STROHMEIER, et al., 2020).

O hidrogênio tem sido amplamente utilizado como doador de elétrons para a redução biológica de sulfato em aplicações de grande escala, especialmente no tratamento de águas residuais com alta concentração de sulfato. Embora seu uso possa envolver custos de capital mais elevados e exigir um monitoramento cuidadoso do pH, é considerado uma boa opção (VASANTHARAJ et al., 2022).

Além do hidrogênio, fontes de carbono, como o dióxido de carbono (CO₂), são essenciais para o crescimento dos redutores de sulfato. Essas fontes de carbono são necessárias para atender às demandas metabólicas dos micro-organismos envolvidos no processo de redução de sulfato. Portanto, a disponibilidade adequada de fontes de carbono é fundamental para sustentar a atividade dos redutores de sulfato e promover a eficiência da redução biológica de sulfato em diferentes sistemas (AHMAD et al., 2023).

O lactato tem sido reconhecido como uma excelente fonte de energia para a redução de sulfato, demonstrando um melhor desempenho no crescimento da biomassa em comparação com outros substratos, como o hidrogênio. Além disso, a oxidação do lactato resulta em uma considerável geração de alcalinidade, o que o torna adequado para neutralizar águas residuais ácidas (MA, et al., 2023). No entanto, é importante destacar que o lactato é um substrato relativamente caro, o que limita sua aplicação em larga escala. Geralmente, é utilizado em estágios iniciais do processo para promover o crescimento eficiente da biomassa necessária para a redução de sulfato. Outro substrato comumente utilizado é o etanol, que não produz a mesma quantidade de alcalinidade que o lactato, mas apresenta um risco maior de acumulação de acetato se as condições de pH não forem favoráveis para a redução de sulfato (YANG, et al., 2023).

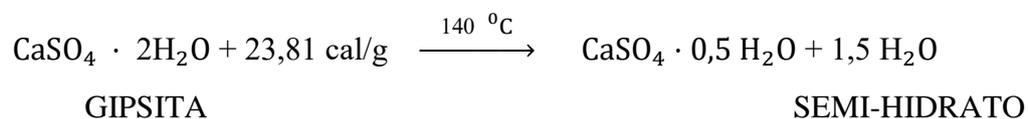
O etanol tem se mostrado uma opção eficaz para a redução de sulfato em tratamentos de água em grande escala. No entanto, o uso de resíduos orgânicos, como composto, material celulósico e esterco, como substrato para a redução de sulfato apresentam desafios e promessas. O esterco, por exemplo, é um substrato prático, pois contém nutrientes essenciais para o crescimento microbiano e reduz o potencial redox do sistema, favorecendo a redução de sulfato. No entanto, a utilização de resíduos orgânicos, como o esterco, como substrato para a redução biológica de sulfato pode ser complexa (KIM et al., 2022).

A utilização de resíduos orgânicos como substrato para a redução de sulfato requer considerações cuidadosas devido a desafios como a variabilidade na composição dos resíduos, a presença de contaminantes indesejáveis e a necessidade de processos de pré-tratamento. Além disso, a eficiência da redução de sulfato pode ser influenciada pela disponibilidade de nutrientes, relação carbono/nitrogênio e outros fatores relacionados à composição do substrato orgânico. (KIM et al., 2022).

1.6.6 Sonicação de resíduos de gesso

Quando se aquece o minério gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de 20 °C a 1400 °C, tem-se a oportunidade de distinguir cinco fases do sulfato de cálcio:

- 1 - Na temperatura ambiente o minério é essencialmente sulfato de cálcio di-hidratado;
- 2 - Ao se alcançar 60 °C, conforme as condições experimentais de desidratação inicia-se a perda pela gipsita de ϵ moléculas de água, as quais variam de 0 a 2 mols. É possível, entretanto, admitir a existência de mais de um tipo de semi-hidrato, dependendo da temperatura e da pressão do processo, com teor de água que varia entre 0,15 e 0,66 moléculas, sendo o hidrato com meia molécula de água uma forma particular intermediária – o gesso, de grande interesse comercial pela sua estabilidade química (JAIN, 2016; ZHANG et al., 2023).



O grau de hidratação e cristalinidade do gesso está associado ao processo de obtenção e condições de tratamento térmico (BLAINE, 1997; LI, et al., 2022).

Após a mistura com água, o gesso reage rapidamente para voltar ao seu estado original de di-hidrato, em um processo conhecido como hidratação. Esse fenômeno é acompanhado por um aumento significativo de temperatura e um leve aumento de volume, chamado de "gonflement" ou expansão. Esse processo culmina na formação da "pega", um evento crucial na solidificação do gesso. A reação de pega pode ser explicada pela dissolução do semi-hidrato de gesso em uma proporção de uma e meia moléculas de água, resultando na formação do di-hidrato (Figura 1). O di-hidrato é cerca de cinco vezes menos solúvel que o semi-hidrato, o que resulta na formação de uma solução supersaturada. Estudos realizados por Lewry e Williamson (1994) e La Bella et al., (2023) comprovaram essa relação.

A cristalização do di-hidrato ocorre de forma rápida, e a mistura adquire uma consistência pastosa, o que permite sua trabalhabilidade por alguns minutos. Durante esse processo, parte do di-hidrato cristalizado libera certa quantidade de água, que interage com a parte ainda não cristalizada. Esse ciclo se repete sucessivamente, aumentando gradualmente a consistência da pasta. Quando a cristalização é concluída, ocorre a pega do gesso, ou seja, a solidificação completa do material. Esse processo é fundamental para conferir a rigidez e a durabilidade desejadas ao gesso (SABNIS et al., 2022).

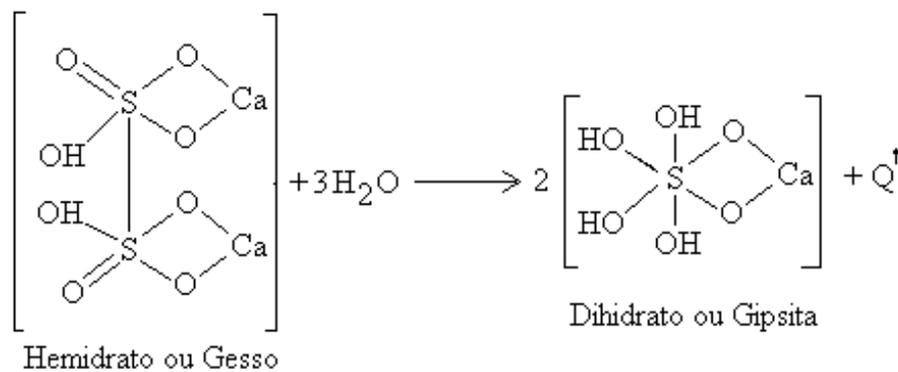


Figura 1: Reação responsável pela pega do gesso adaptada de Weiser e Moreland (1932)

Para melhor entender o mecanismo da pega do gesso deve-se levar em consideração a ocorrência de três fenômenos distintos e básicos (WEISER; MORELAND, 1932; ELERT; BELANZUÉ; BURGOS-RUIZ, 2023).

Dissolução do semi-hidrato de sulfato de cálcio – A dissolução do gesso é motivado pela penetração do semi-hidrato entre as moléculas da água. As moléculas da água oferecem resistência à essa penetração, motivada pela sua tensão superficial. Partindo então desse princípio, deve-se entender que todo aumento da tensão superficial da água diminui a velocidade de dissolução do gesso e, portanto, provoca um retardamento da pega. Ao contrário, toda redução da tensão superficial provoca a aceleração da dissolução e, conseqüentemente, uma aceleração da pega.

Hidratação do semi-hidrato – A hidratação do semi-hidrato continuará ocorrendo na solução até que todo o gesso disponível tenha sido dissolvido. A conclusão da hidratação ocorre quando não há mais gesso para dissolver. A partir do momento em que o gesso entra em contato com a água, é possível estimar o intervalo de tempo necessário para o processo de pega.

Cristalização do di-hidrato – A baixa solubilidade do di-hidrato de sulfato de cálcio em água faz com que ele se precipite na forma de cristais. A presença de cristais na solução pode iniciar o processo de cristalização, e no caso do gesso, os cristais de gipsita aceleram esse processo. No entanto, em algumas situações, podem ocorrer cristais de gipsita não convertidos no gesso produzido.

Uma técnica proposta nesta pesquisa é o uso de ultrassom para sonicar o gesso, e estimando o tempo de sonicação que será necessária para liberação dos radicais sulfatos. A ideia por trás dessa técnica é simular uma pseudo-desidratação do di-hidrato do gesso, induzindo o afastamento das moléculas de água e, conseqüentemente, promovendo a liberação dos íons sulfato para que sejam acessíveis às BRSs (CHOI, et al., 2014). A variação de temperatura acima da energia térmica liberada pela solução pseudocristalina pode ser uma forma de avaliar o grau de liberação dos íons sulfato para as BRSs. Ou seja, a quantidade de energia necessária para aquecer o sistema acima da energia térmica liberada indica que a pseudo-desidratação foi eficaz e que os íons sulfato estão prontos para serem reduzidos pelas bactérias. Essa abordagem permite monitorar o processo de liberação de íons sulfato em tempo real, oferecendo uma maneira mais precisa de determinar o momento ideal para a atuação das bactérias redutoras de sulfato. Isso pode ser útil para otimizar o tempo de sonicação, reduzindo o consumo de energia e maximizando a eficiência do processo de redução biológica de sulfato em resíduos de gesso (DAVIES, et al., 2015).

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, P., ARNNETH, A., HENRY, R., MAIRE, J., RABIM, S., AND ROUNSEVELL, M.D.A. High energy and fertilizer prices are more damaging than food export curtailment from Ukraine and Russia for food prices, health and the environment. **Nature Food**, 4: 84–95, 2023.

ALKARIM, I.; WONG, F.W.F.; MOHAMED, M.S.; HALIM, M.; ARIFF, A. B. A review on the application of biofilm-based bioreactors in the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110226, 2023.

ASIF, M.; AZIZ, A.; ASHRAF, G.; IFTIKHAR, T.; SUN, Y.; LIU, H. Turning the Page: advancing detection platforms for sulfate reducing bacteria and their perks. **The Chemical Record**, 22: 1-15, 2021.

ASVAD, M.; HAJINEZHAD, A.; JAFARI, A.; MOOSAVIAN, S.F. Multiscale kinetic modeling for biohydrogen production: A study on membrane bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.

AYANGBENRO, A.S., OLANREWAJU, O.S., AND BABALOLA, O.O. Sulfate-Reducing Bacteria as an Effective Tool for Sustainable Acid Mine Bioremediation. **Frontiers In Microbiology**, 9: 1-10, 2018.

BERTOLINO, S.M.; SILVA, L.A.M.; AQUINO, S.F.; AND LEÃO, V.A. Comparison of Uasb and Fluidized-Bed Reactors for Sulfate Reduction. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 32: 59 – 71, 2015.

BONETTA, S.; PIGNATA, C.; GASPARRO, E.; RICHIARDI, L.; BONETTA, S.; CARRARO, E. 2022. Impact of wastewater treatment plants on microbiological contamination for evaluating the risks of wastewater reuse. **Environmental Sciences Europe**, 34: 1-13.

BRAHMACHARIMAYUM, B.; MOHANTY, M.P.; GHOSH, P.K. Theoretical and Practical Aspects of Biological Sulfate Reduction: a review.” **Global Nest Journal**, 2: 222-244, 2021.

BUMANIS, G.; ZORICA, J.; KORJAKINS, A.; BAJARE, D. Processing of Gypsum

Construction and Demolition Waste and Properties of Secondary Gypsum Binder. **Recycling**, 7, 1-13, 2022.

CAMANI, P.H.; ANHOLON, B.F.; TODER, R.R.; ROSA, D.S. Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. **Cellulose** 27: 3591–3609, 2020.

CAMARINI, G., AND PINHEIRO, S.M.M. Microstructure of recycled gypsum plaster by SEM. **Adv. Mater. Res.** 912-914: 243–246, 2014.

CAVALIERE, M.; FENG, S.; SOYER, O.S.; JIMÉNEZ, J.I. Cooperation in microbial communities and their biotechnological applications. **Environmental Microbiology**, 19, 2949-2963, 2017.

CEA, P.A.; ARAYA, G.; VALLEJOS, G.; RECABARREN, R.; ALZATE-MORALES, J.; BABUL, J.; GUIXÉ, V.; CASTRO-FERNANDEZ, V. Characterization of hydroxymethylpyrimidine phosphate kinase from mesophilic and thermophilic bacteria and structural insights into their differential thermal stability. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 688, p. 108389, 2020.

CHEN, L.; GUO, Y.; ZHANG, S. Evaluation of electroactive denitrifiers at different potentials, temperatures and buffers based on microcalorimetry. **Journal of Microbiological Methods**, v. 203, p. 106624, 2022.

COMBER, S.; GARDNER, M.; GEORGES, K.; BLACKWOOD, D.; GILMOUR, D. Domestic Source of Phosphorus to Sewage Treatment Works. **Environmental Technology**, 34: 1349-1458, 2012.

CORDON, H. C. F.; CAGNONI, F. C.; FERREIRA, F. F. Comparison of physical and mechanical properties of civil construction plaster and recycled waste gypsum from São Paulo, Brazil. **Journal of Building Engineering**, v. 22, p. 504–512, 2019.

CORDON, H.C.F.; CAGNONI, F.C.; FERREIRA, F.F. Comparison of physical and mechanical properties of civil construction plaster and recycled waste gypsum from São Paulo, Brazil. **Journal of Building Engineering**, 22: 504-512, 2019.

DING, X.; HUANG, W.; LI, Y.; HU, Z.; SHAN, Z. Study on retarding feature and retardation mechanism of various retarding materials on gypsum as a construction material: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 72, p. 106569, 2023.

DONG, Y.; WANG, J.; GAO, Z.; DI, J.; WANG, D.; GUO, X.; HU, Z.; GAO, X.; WANG, Y. Study on Growth Influencing Factors and Desulfurization Performance of Sulfate Reducing Bacteria Based on the Response Surface Methodology. **ACS OMEGA**, 8: 4046–4059, 2023.

DORDEVIĆ, D.; JANČIKOVÁ, S.; VÍTEŽOVÁ, M.; AND KUSHKEVYCH, I. Hydrogen sulfide toxicity in the gut environment: meta-analysis of sulfate-reducing and lactic acid bacteria in inflammatory processes. **Journal of Advanced Research**, 27: 55-69, 2021.

ESCAVY, J. I.; HERRERO, M. J. The use of location–allocation techniques for exploration targeting of high place-value industrial minerals: A market-based prospectivity study of the Spanish gypsum resources. **Ore Geology Reviews**, v. 53, p. 504–516, 2013.

FERREIRA, V. O. ; JUNIOR, D. S.; MELO, K. R. B.; BLAIS, B.; LOPES, G. C. Prediction of the bed expansion of a liquid fluidized bed bioreactor applied to wastewater treatment and biogas production. *Energy Conversion and Management*, v. 290, p. 117224, 2023.

FIOL, C.R.; COLLIGNON, M.-L.; WELSH, J.; RAFIQ , Q. A. Optimizing and developing a scalable, chemically defined, animal component-free lentiviral vector production process in a fixed-bed bioreactor. **Molecular Therapy - Methods & Clinical Development**, v. 30, p. 221–234, 2023.

FUENTES-LARA, L.O.; MEDRANO-MACÍAS, J.; PÉREZ-LABRADA, F.; RIVAS-MARTÍNEZ, E.N.; GARCÍA-ENCISO, E.L.; GONZÁLEZ-MORALES, S.; JUÁREZ-MALDONADO, A.; RINCÓN-SÁNCHEZ, F.; BENAVIDES-MENDOZA, A. From Elemental Sulfur to Hydrogen Sulfide in Agricultural Soils and Plants. **Molecules**, 24: 1-17, 2019.

GAO, P.; FAN, K. Sulfur-oxidizing bacteria (SOB) and sulfate-reducing bacteria (SRB) in oil reservoir and biological control of SRB: a review. **Arch Microbiol**, 205: 2-12, 2023.

GHAFFAR, S.H.; BURMAN, M.; BRAIMAH, N. Pathways to circular construction: An integrated management of construction and demolition waste for resource recovery. **J. Clean.**

Prod. 244, 1-8, 2019.

GRATTIERI, M. Purple bacteria photo-bioelectrochemistry: enthralling challenges and opportunities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 19: 424-435, 2020.

GUEDRI, A.; YAHYA, K.; HAMDY, N.; BAEZA-URREA, O.; WAGNER, J.F.; ZAGRARNI, M.F. Properties Evaluation of Composite Materials Based on Gypsum Plaster and Posidonia Oceanica Fibers. **Buildings**, 13: 1-15, 2023.

GUIBOURDENCHE, L.; CARTIGNY, P.; DELA PIERRE, F.; NATALICCHIO, M.; ALOISI, G. Cryptic sulfur cycling during the formation of giant gypsum deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 593, p. 117676, 2022.

HAJAYA, M. G.; SHAQARIN, T. Multivariable advanced nonlinear controller for bioethanol production in a non-isothermal fermentation bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 348, p. 126810, 2022.

HERRERO, J., AND ZARTMAN, R. E. Established soil science methods can benefit the construction industry when determining gypsum content. **Cleaner Engineering and Technology**, 4: 1-8, 2021.

HOANG, S. A.; BOLAN, N.; MADHUBASHANI, A.M.P.; VITHANAGE, M.; PERERA, V.; WIJESEKARA,H.; WANG, H.; SRIVASTAVA,P.; KIRKHAM, M.B.; MICKAN, B. S.; RINKLEBE, J.; SIDDIQUE K. H.M. Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore agronomic value of sewage sludge: A review. *Environmental Pollution*, v. 293, p. 118564, 2022.

HOANG, S. A.; BOLAN, N.; MADHUBASHANI, A.M.P.; VITHANAGE, M.; PERERA, V.; WIJESEKARA,H.; WANG, H.; SRIVASTAVA,P.; KIRKHAM, M.B.; MICKAN, B. S.; RINKLEBE, J.; SIDDIQUE K. H.M. Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore agronomic value of sewage sludge: A review. **Environmental Pollution**, v. 293, p. 118564, jan. 2022.

HOFFLAND, E.; KUYPER, T.W.; COMANS, R.N.J.; CREAMER, R.E. Eco-functionality of organic matter in soils. **Plant Soil** 455: 1–22, 2020.

ISLAM, R.; NAZIFA, T. H.; YUNIARTO, A.; SHANAWAZ UDDIN, A.S.M. ; SALMIATI, S.; SHAHID, S. An empirical study of construction and demolition waste generation and implication of recycling. **Waste Management**, v. 95, p. 10–21, jul. 2019.

JAYMAND, M. Sulfur functionality-modified starches: Review of synthesis strategies, properties, and applications. **Int J Biol Macromol.** 197: 111-120, 2022.

KANAZAWA, S.; MATSUURA, N.; HONDA, R.; YAMAMOTO-IKEMOTO, R. Enhancement of methane production and phosphorus recovery with a novel pre-treatment of excess sludge using waste plaster board. **Journal of Environmental Management**, 255: 109844-59, 2020.

KANDA, M.; MALOVANYY, M.; TYMCHUK, I.; ODNORIH, Z. Evaluation of the degree of environmental hazard from environmental pollution in the area of poultry farms impact. **Environmental Problems**, 4: 161–166, 2019.

KIJANAPANICH, P.; ANNACHHATRE, A.P.; LENS, P.N.L. Biological sulfate reduction for treatment of gypsum contaminated soils, sediments, and solid wastes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44: 1037–1070, 2014.

KIJANAPANICH, P.; DO, A.T.; ANNACHHATRE, A.P.; ESPOSITO, E.G.; YEH, D.H.; LENS, P.N.L. Biological sulfate removal from construction and demolition debris leachate: Effect of bioreactor configuration. **Journal of Hazardous Materials**, 269: 38–44, 2014.

KÖLBL, D.; MEMIC, A.; SCHNIDERITSCH, H.; WOHLMUTH, D.; KLÖSCH, G.; ALBU, M.; GIESTER, G.; BUJDOŠ, M.; MILOJEVIC, T. Thermoacidophilic Bioleaching of Industrial Metallic Steel Waste Product. **Front. Microbiol.**, 13: 1-14, 2022.

KOUL, B.; YADAV, D.; SINGH, S.; KUMAR, M.; SONG, M. Insights into the Domestic Wastewater Treatment (DWWT) Regimes: A Review. **Water**, 14: 1-29, 2022.

KREMSER, K.; MALTSCHNIG, M.; SCHÖN, H.; JANDRIC, A.; GAJDOSIK, M.; VACULOVIC, T.; KUCERA, J.; GUEBITZ, G.M. Optimized biogenic sulfuric acid production and application in the treatment of waste incineration residues. **Waste Management**, 144: 182-190, 2022.

KUENEN, J.G.; BEUDEKER, R.F. Microbiology of thiobacilli and other sulphur-oxidizing

autotrophs, mixotrophs and heterotrophs. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.**, 13: 473-497, 1982.

KUSHKEVYCH, I.; HÝŽOVÁ, B.; VÍTĚZOVÁ, M.; RITTMANN, S.K.M.R. Microscopic Methods for Identification of Sulfate-Reducing Bacteria from Various Habitats. **International Journal of Molecular Sciences**, 22: 1-27, 2021.

KUSHKEVYCH, I.; KOVÁČ, J.; VÍTĚZOVÁ, M.; VÍTĚZ, T.; BARTOŁ, M. The diversity of sulfate-reducing bacteria in the seven bioreactors. **Archives of Microbiology**, 200: 945-950, 2018.

LASAKI, B.A.; MAURER, P.; SCHÖNBERGER, H. A Fundamental Study on the Extraction of Particulate Organic Carbon from Municipal Wastewater Treatment Plants. **Water**, 15: 1-13, 2023.

LIU, H.L.; LAN, Y.W.; CHENG, Y.C. Optimal production of sulphuric acid by Thiobacillus thiooxidans using response surface methodology. **Process Biochemistry**, 39: 1953–1961, 2004.

LIU, Z.; LI, L.; LI, Z.; TIAN, X. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate-reducing bacteria in an expanded granular sludge bed reactor. **Environ Technol.**, 39: 1814-1822, 2018.

LIU, Z.; YIN, H.; LIN, Z.; DANG, Z. Sulfate-reducing bacteria in anaerobic bioprocesses: basic properties of pure isolates, molecular quantification, and controlling strategies. **Environmental Technology Reviews**, 7: 46-72, 2018.

LIU,Q.; LI,P.; JIN, Z.; LIANG, X.; ZHU,D.; WU, X.; MENG,Q.; LIU,J.; FU,Q.; ZHAO, J. Preservation of organic matter in shale linked to bacterial sulfate reduction (BSR) and volcanic activity under marine and lacustrine depositional environments. **Marine and Petroleum Geology**, v. 127, p. 104950, 2021.

LÓPEZ-OCAÑA, G.; BAUTISTA-MARGULIS, R.G.; RAMOS-HERRERA, S., TORRES-BALCAZAR, C.A.; LÓPEZ-VIDAL, R.; PAMPILLÓN-GONZÁLEZ, L. Phytoremediation of wastewater with thalia geniculata in constructed wetlands: Basic pollutants distribution. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, 228: 53-63, 2018.

MAROUSEK, J.; STEHEL, V., VOCHOZKA, M.; KOLAR, L.; MAROUSKOVA, A.;

STRUNECKÝ, O.; PETERKA, J.; KOPECKÝ, M.; SHREEDHAR, S. Lodo ferroso de clarificação da água: aconselháveis mudanças nas práticas de gestão de resíduos. **J. Limpo.Prod.**, 218: 459-464, 2018.

MATHERI, A.N.; NTULI, F.; NGILA, J.C.; SEODIGENG, T.; ZVINOWANDA, C.; NJENGA, C.K. Quantitative characterization of carbonaceous and lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 92: 9-16, 2018.

MEHTA, N.; S, J.; KUMAR, P.; VERMA, A.K.; UMARAW, P.; KHATKAR, S.K.; KHATKAR, A.B.; PATHAK, D.; KAKA, U.; SAZILLI, A.Q. Ultrasound-Assisted Extraction and the Encapsulation of Bioactive Components for Food Applications. **Foods** 2022, 11, 2973.

MUHAMMAD, S. N.; KUSIN, F. M.; MADZIN, Z. Coupled physicochemical and bacterial reduction mechanisms for passive remediation of sulfate- and metal-rich acid mine drainage. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, 15: 2325–2336, 2018.

MUKWEVHO, M.J.; MAHARAJH, D.; CHIRWA, E.M.N. Evaluating the Effect of pH, Temperature, and Hydraulic Retention Time on Biological Sulphate Reduction Using Response Surface Methodology.” **Water**, 12: 1-17, 2020.

MUTHUVELU, K.S.; RAJARATHINAM, R.; KANAGARAJ, L.P.; RANGANATHAN, R.V.; DHANASEKARAN, K.; MANICKAM, N.K. Evaluation and characterization of novel sources of sustainable lignocellulosic residues for bioethanol production using ultrasound-assisted alkaline pre-treatment. **Waste Manag.** 87: 368–74, 2019.

NAJIB, T.; SOLGI, M.; FARAZMAND, A.; HEYDARIAN, S.M.; NASERNEJAD, B. Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in a sulfidogenic UASB reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5: 3256-3265, 2017.

NIE, W.-B.; DING, J.; XIE, G.-J.; TAN, X.; LU, Y.; PENG, L.; LIU, B.-F.; XING, D.-F.; YUAN, Z.; REN, N. Simultaneous nitrate and sulfate dependent anaerobic oxidation of methane linking carbon, nitrogen and sulfur cycles. **Water Research**, v. 194, p. 116928, 2021.

PAKOSTOVA, E.; JOHNSON, D. B. Microbial generation of sulfuric acid from granular elemental sulfur in laboratory-scale bioreactors. **Hydrometallurgy**, 190, 1-15, 2019.

PERERVA, Y.; MILLER, C.D.; SIMS, R.C. Approaches in Design of Laboratory-Scale UASB Reactors. *Processes*, 8: 1-26, 2020.

PINTO, J.; ANTUNES, J.; RAMOS, J.; RAFAEL S.; COSTA, R.O. Chapter 4 - Modeling and optimization of bioreactor processes. ScienceDirect Publisher: **Elsevier** Page: 89–115, 2023.

POTYSZ, A.; PEŹZIWIATR, A.; HEDWIG, S.; LENZ, M. Bioleaching and toxicity of metallurgical wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8: 1-10, 2020.

PRAKASH, A.; MARGARITIS, A.; LI H.; BERGOUGNOU, M.A. Hydrodynamics and Local Heat Transfer Measurements in Bubble Column with Suspension of Yeast. **Biochemical Engineering Journal**, 9: 55-163, 2001.

REDDY, Y.V. K.; ADAMALA, S.; LEVLIN, E.K.; REDDY, R.S. Enhancing nitrogen removal efficiency of domestic wastewater through increased total efficiency in sewage treatment (ITEST) pilot plant in cold climatic regions of Baltic Sea. **International Journal of Sustainable Built Environment**, 6: 351–358, 2017.

REIS, J.M.; AGUIAR, A.B.S.; FREITAS, G.; VASSOLER, V.C.; BARROS, G.V. L.; SANTOS, G.E.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R.P. Metals removal techniques from wastewater: a literature review.” *Research, Society and Development*, 11: 1-18, 2022.

ROCHA, S. S. Análise comparativa dos benefícios econômicos, operacionais e ambientais do método Terrace Mining na mineração de gipsita do polo gesseiro do Araripe. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/26893>, 2017.

RONGRONG, S.; LIANG, Z.; XIAOYI, W.; CHUNXI, O.; NINI, L.; SHUQUN, X.; YAN-YING, Q.; FENG, J. Elemental sulfur-driven sulfidogenic process under highly acidic conditions for sulfate-rich acid mine drainage treatment: Performance and microbial community analysis. **Water Research**, 185: 1-15, 2020.

RUNTTI, H.; TOLONEN, E.; TUOMIKOSKI, S.; LUUKKONEN, T.; LASSI, U. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment – a review of potential methods. **Environmental Research** 167: 207–222, 2018.

SAMKAMALESAN, A.; GONSALVES, M.J.; KARTHIKEYAN, A.; LOKABHARATHI, P. A. Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Bacterial Activity in the Coastal Waters of Arabian Sea During Post Upwelling Season. **Geomicrobiology Journal**, 38: 150-163, 2020.

SARKODIE, E.K.; JIANG, L.; LI, K.; YANG, J.; GUO, Z.; SHI, J.; DENG, Y.; LIU, H.; JIANG, H.; LIANG, Y.; YIN, H.; LIU, X. A review on the bioleaching of toxic metal(loid)s from contaminated soil: Insight into the mechanism of action and the role of influencing factors. **Front. Microbiol.**, 13: 1-21, 2022.

SCHIRMER, C.; EIB, R.; MASCHKE, R.W.; MOZAFFARI, F.; JUNNE, S.; DAUMKE, R.; OTTINGER, M. Single-use Technology for the Production of Cellular Agricultural Products: Where are We Today? *Chem. Ing. Tech.*, 94: 2018–2025, 2022.

SCHIRMER, C.; MASCHKE, R.; PÖRTNER, R.; EIBL, D. An overview of drive systems and sealing types in stirred bioreactors used in biotechnological processes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 105: 2225 – 2242, 2021.

SEIDEL, S.; EIBL-SCHINDLER, R.; EIBL, D. Laboratory-independent exploration of stirred bioreactors and their fluid dynamics. **Education for Chemical Engineers**, 2022.

SEIPLE, T. E.; COLEMAN, A. M.; SKAGGS, R. L. Municipal wastewater sludge as a sustainable bioresource in the United States. **Journal of Environmental Management**, 197: 673-680, 2017.

SHANMUGAM, M.K.; MANDARI, V.; DEVARAI, S.K.; GUMMADI, S.N. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Advances in Bioprocess Engineering, Amsterdam, **Elsevier**, 505 p., 2022

SIDDIQUE, M.; MENGAL, A.N.; KHAN, S.; ALI KHAN, L.; KAKA, E.K. Pretreatment of lignocellulosic biomass conversion into biofuel and biochemical: a comprehensive review. **MOJ Biol Med.**, 8: 39–43, 2023.

SKOUTERIS, G., RODRIGUEZ-GARCIA, G., REINECKE, S.F., AND HAMPEL, U. The use of pure oxygen for aeration in aerobic wastewater treatment: A review of its potential and limitations. **Bioresour Technol.**, 312: 123595-612, 2020.

STRUK, M.; SEPÚLVEDA-MUNOZ, C.A.; KUSHKEVYCH, I.; MUNOZ, R. Photoautotrophic removal of hydrogen sulfide from biogas using purple and green sulfur bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, 443: 1-11, 2023.

SURESH, T.; SIVARAJASEKAR, N.; BALASUBRAMANI, K.; AHAMAD. T.; ALAM, M.; NAUSHAD, M. Process intensification and comparison of bioethanol production from food industry waste (potatoes) by ultrasonic assisted acid hydrolysis and enzymatic hydrolysis: Statistical modelling and optimization. **Biomass Bioenergy.**, 14: 1-10, 2020.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochemical Engineering Journal**, 44: 73-94, 2009.

TAO, R. Nutrient and organic matter removal from wastewaters with microalgae. PhD thesis, Environmental Technology, Université Paris-Est; Paris, 153, France, 2019.

TIAN, H.; GAO, P.; CHEN, Z.; LI, Y.; LI, Y.; WANG, Y.; ZHOU, J.; LI, G.; MA, T. Compositions and Abundances of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Microorganisms in Water-Flooded Petroleum Reservoirs with Different Temperatures in China.” **Frontiers In Microbiology**, 08, 1-14, 2017.

TURKIEWICZ, A.; KAPUSTA, P.; KANIA, M. Laboratory tests on the use of Thiobacillus and Acidithiobacillus species in the process of eliminating H₂S from formation waters and process waters. **Nafta-Gaz**, 8: 521–528, 2021.

USHARANI, K.V.; NAIK, D.; MANJUNATHA, R.L. Sulphur Oxidizing Bacteria: Oxidation,” Mechanism and Uses- A Review. **Trends In Biosciences**, 3: 203-213, 2019.

VILLA-GOMEZ, D.; ABABNEH, H.; PAPIRIO, S.; ROUSSEAU, D.; LENS, D.N.L. Effect of Sulfide Concentration on the Location of the Metal Precipitates in Inversed Fluidized Bed Reactors. **Journal of hazardous materials**, 192: 200–207, 2011.

WAGENFELD, J.G.; AL-ALI, K.; ALMHEIRI, S.; SLAVENS, A.F.; CALVET, N. Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review. **Waste Manag.**, 15: 78-89, 2019.

WANG, R.; LIN, X.M.; LIU, X.; PANG, C.J.; ZHANG, C.L.; YANG, X.Y.; GAO, C.M.; LIN, Y.Q.; LI, Y.; LI, J.Q.; LIN, L.X. Sulfur oxidation in the acidophilic autotrophic *Acidithiobacillus* spp. **Front. Microbiol.**, 10: 1-20, 2019.

WEBER, N.; ANTLER, G.; LAZAR, B.; STEIN, M.; YECHIELI, Y.; GAVRIELI, I. Hydrological and thermodynamic controls on late Holocene gypsum formation by mixing saline groundwater and Dead Sea brine. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 316, p. 363–383, 2022.

WEI, J.; HAO, X.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; LI, J. Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 89: 16-26, 2018.

XIE, S.; TRAN, H-T.; PU, M.; ZHAN, T. Transformation characteristics of organic matter and phosphorus in composting processes of agricultural organic waste: Research trends. **Materials Science for Energy Technologies**, 6: 331-342, 2023.

YUYA, S.; HAMAI, T.; TOMO, A.; TOMOHIRO, I.; MIKIO, K.; HIROSHI, H.; TAKESHI, S. *Desulfosporosinus* spp. were the most predominant sulfate-reducing bacteria in pilot- and laboratory-scale passive bioreactors for acid mine drainage treatment. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 103, 7783–7793, 2019.

ZAKER, M.R.; FAUTEUX-LEFEBVRE, C.; THIBAUT, J. Modelling and Multi-Objective Optimization of the Sulphur Dioxide Oxidation Process. **Processes**, 9, 1-23, 2021.

ZHANG, Q.; WANG, H.; LU, C. Tracing sulfate origin and transformation in an area with multiple sources of pollution in northern China by using environmental isotopes and Bayesian isotope mixing model. **Environ Pollut.** 265: 1-15, 2020.

ZHANG, Y.; LI, T.; SHEN, Y.; WANG, L.; ZHANG, H.; QIAN, H.; OI, X. Extrusion followed by ultrasound as a chemical-free pretreatment method to enhance enzymatic hydrolysis of rice hull for fermentable sugars production. **Ind Crops Prod.** 149: 112356-112370, 2020.

ZHANG, Y.; ZHEN, Y.; MI, T.; HE, H.; YU, Z. Molecular characterization of sulfate-reducing bacteria community in surface sediments from the adjacent area of Changjiang Estuary. **Journal**

of Ocean University of China, 15: 107-116, 2016.

ZHANG, Z.; ZANG, C.; YANG, Y.; ZHANG, Z.; TANG, Y.; SU, P.; LIN, Z. A review of sulfate-reducing bacteria: Metabolism, influencing factors and application in wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, 376: 134109-134121, 2022.

CAPÍTULO II

**ARTIGO A SER SUBMETIDO A REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS
AMBIENTAIS- A3**

**CONVERSÃO BIOLÓGICA DE SULFATO A PARTIR DE RESÍDUOS DE
GESSO SONICADOS**

ARAUJO, G.P.;

Resumo – A busca por redução nos custos do processo de redução biológica de sulfato em resíduos de gesso levou à investigação do uso de resíduos de gesso sonificado. Este estudo se justifica pela alta contaminação do solo por sulfato em áreas de descarte de resíduos de minas e indústrias de pré-moldados de gesso, necessitando de biorremediação. Utilizando resíduos de gesso sonicados e um consórcio de bactérias redutoras de sulfato (BRSs) coletadas de minas do mineral gipsita no Polo Gesseiro do Araripe-PE, a pesquisa explorou o esgoto sanitário como nutriente econômico. Através de um DCCR de 2⁴, verificou-se uma ótima redução de sulfato de 93,15% sob condições específicas. O ultrassom mostrou-se promissor como pré-tratamento dos resíduos de gesso, aumentando a eficácia da redução biológica e apontando para futuras investigações em prol da sustentabilidade deste processo.

Palavras-chave: BRS, Pré-moldados de gesso, Ultrassonicação, Lactato de sódio, DCCR, Sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

O Polo Gesseiro do Araripe - PGA, localizado no estado de Pernambuco, é uma das principais forças econômicas da região. Com uma extensão de 11.546,77 km², a maior parte do polo está situada no alto sertão do estado. Pernambuco é responsável por 97% da produção nacional do minério Gipsita (CaSO₄.2H₂O), tanto na forma de gesso quanto in natura (SANTOS; EL DEIR, 2019). O PGA possui reservas do minério gipsita suficiente para 500 anos de exploração nos níveis atuais. O polo engloba aproximadamente 42 minas, 174 calcinadoras e 748 fábricas de pré-moldados. Com essa capacidade de operação, o PGA gera um faturamento anual

de R\$ 1,4 bilhão. A associação dessas empresas é responsável por esse faturamento e pela criação de 13,9 mil empregos diretos e 69 mil empregos indiretos (GRANJA et al., 2017).

Grande parte dos resíduos gerados pelas indústrias de mineração, fabricação de gesso, de pré-moldados de gesso e de aplicações de gesso na construção civil são descartados indevidamente, impactando negativamente o meio ambiente (NENGOVHELA, et al., 2007). Isto ocorre em virtude do minério gipsita ser convertido em gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), por desidratação térmica da água quimicamente combinada. A composição estequiométrica média da Gipsita é de 32,5% de óxido de cálcio (CaO), 46,6% de trióxido de enxofre (SO_3) e 20,9% de água (H_2O). O aquecimento do minério a 120°C por uma hora resulta em um semi-hidrato denominado de gesso beta, quando essa transformação ocorre em condições ambientais (28°C e 1 bar). Para voltar à condição de di-hidrato faz-se necessária adição de água, ou seja, sai da condição de meia molécula de água por mol de sulfato de cálcio para duas moléculas de água (PEDREÑO-ROJAS, et al., 2020). O gesso é um material duro e durável, adequado para edificações com linhas delicadas. Contudo, em um ambiente úmido o gesso amolece irreversivelmente e eventualmente dissolve-se (CUSTÓDIO; SOUZA; RIPPER; 2020).

Grande parte do gesso comercial produzido industrialmente tem um tempo de endurecimento indefinido, o que pode resultar em perdas de material durante a aplicação em revestimentos de paredes, tetos ou na fabricação de pré-moldados. (CORDON et al., 2021).

Nos processos anaeróbios, ocorrem alterações no ciclo do enxofre que favorecem a produção de sulfetos (S^{2-} , HS^- e H_2S). Essa produção é resultado do processo de redução desassimilatória do íon sulfato (SO_4^{2-}), que é realizado por um grupo de microrganismos conhecido como Bactérias Redutoras de Sulfato (SRB). Essas bactérias utilizam o íon sulfato durante a respiração anaeróbia, onde o utilizam como acceptor terminal de elétrons na degradação da matéria orgânica. Como resultado desse processo, elas excretam sulfeto no meio ambiente, que, em solução, e dependendo do pH, pode se converter na forma não ionizada de sulfeto de hidrogênio (H_2S) (HORN et al., 2022).

A redução biológica de sulfatos com consequente produção de sulfetos, com a presença do H_2S em sistemas anaeróbios, é até certo ponto um processo considerado indesejado, quando não controlado, dado que sua produção pode causar problemas como toxicidade, corrosão e aumento da DQO no meio líquido, bem como reduz a qualidade e a quantidade no ambiente reacional (KIJJANAPANICH; ANNACHHATRE; LENS, 2014). Estratégias para a conversão de sulfato em sulfeto, especialmente como uma etapa preliminar no processo de recuperação de enxofre,

que pode ser parte do processo de produção de importantes insumos industriais como o ácido sulfúrico (HAO, et al., 2021) a partir de resíduos de gesso. Dessa forma, devem ser concentrados estudos experimentais para avaliar a redução biológica de sulfato em reatores anaeróbios (RAJ; IBRAHIM; JAGANNATH, 2020).

Diante deste contexto, o presente estudo visou abordar a lacuna na pesquisa atual relacionada a um tratamento eficaz e sustentável de resíduos de gesso. O trabalho propõe o uso de ultrassonicação como pré-tratamento desses resíduos, com base na microestrutura do minério gipsita e sua hidratação (LIU et al., 2019) a fim de melhorar a eficiência do processo de redução biológica de sulfatos. Além disso, explorou-se o uso de esgoto sanitário como uma fonte de nutrientes econômica para as BRSs, visando não só o tratamento dos resíduos mas também a mitigação de ambos os impactos ambientais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação do gesso e liberação de sulfatos através da sonicação

A ultrassonicação de resíduos de gesso envolve a aplicação de ondas ultrassônicas para desagregação dos íons sulfatos. Como parâmetros relevantes devem ser incluídos: (i) A amplitude das ondas, que afeta a eficiência ao intensificar a cavitação e a formação e colapso de microbolhas no líquido que melhora a desagregação; (ii) A frequência ultrassônica que, quanto mais elevada produz microbolhas menores e mais eficazes na cavitação, embora a escolha dependa das características do resíduo e do líquido e, no caso do gesso, a experiência prévia da equipe desta pesquisa sinaliza para 30 kHz; (iii) O tempo de exposição que é vital para uma eficiente fragmentação sem danos excessivos; (iv) A densidade de potência que controla a intensidade do processo, evitando danos; (v) O líquido de suspensão, como água pura ou solução aquosa, para influenciar a eficiência da cavitação e transferência de energia; (vi) A concentração de resíduos que é crítica, com altas concentrações atrapalhando a cavitação e baixas levando ao uso ineficaz das ondas e; (vii) A temperatura do pré-tratamento para evitar degradação térmica. A otimização depende das características específicas, metas e equipamento, requerendo experimentação e análise cuidadosa.

Uma massa de 500 g de resíduos de gesso foi triturada e peneirada para uma granulometria de 53 Mesh, equivalente a um diâmetro médio de 0,5 mm, no qual um regime químico é esperado (REISS; GANOR; GAVRIELI, 2019). Os resíduos de gesso foram sonicados com frequência de 30 kHz e potência específica de 0,1 W/g de gesso. A sonicação desses

resíduos de gesso teve seu tempo adequado investigado com a realização de experimentos para os tempos de sonicação de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos. A câmara de sonicação foi preenchida com uma suspensão contendo 400 g de gesso e 300 g de água. A Figura 2 ilustra a disposição dos componentes utilizados nesses experimentos. A estabilização de um valor máximo de temperatura permitiu que se estabelecesse o tempo mínimo necessário para a ativação dos íons sulfatos presentes na pasta composta de resíduos de gesso e água, com o tempo de sonicação recomendado.



Figura 2: Acompanhamento de temperatura da suspensão resíduos de gesso-água para determinação do tempo adequado de ultrassonicação

2.2. Planejamento Fatorial

Um planejamento fatorial é uma abordagem estatística poderosa usada em experimentos científicos para explorar as relações complexas entre várias variáveis independentes e seus efeitos sobre a variável resposta (JANKOVIC; CHAUDHARY; GOIA, 2021). De acordo com estudos de Karambeigi e colaboradores, o planejamento fatorial é importante para:

1 - Identificar a Eficiência Experimental: Um experimento fatorial permite que você examine os efeitos de várias variáveis ao mesmo tempo, economizando tempo e recursos em comparação com a realização de experimentos separados para cada variável. Isso é especialmente útil quando há interações entre as variáveis, que podem ser difíceis de identificar em experimentos individuais.

2 - Identificar Efeitos e Interações: Um planejamento fatorial ajuda a identificar não apenas os efeitos individuais de cada variável, mas também as interações entre elas. As interações ocorrem

quando o efeito de uma variável em uma variável resposta é afetado pela presença de outras variáveis. Isso é fundamental para uma compreensão mais profunda do sistema estudado.

3 – Otimizar o Processos: Com um planejamento fatorial, você pode identificar combinações ótimas de valores das variáveis independentes para obter a resposta desejada. Isso é especialmente útil em processos industriais, onde as condições ideais podem ser alcançadas para maximizar a eficiência, qualidade ou outro objetivo.

4 – Reduzir o Viés Experimental: Ao usar um planejamento fatorial, os experimentos são planejados de forma sistemática, reduzindo o risco de introdução de viés experimental e aumentando a confiabilidade dos resultados.

5 - Economizar nos Recursos: Através de um planejamento cuidadoso, é possível minimizar a quantidade de experimentos necessários para obter informações significativas. Isso economiza tempo, dinheiro e recursos laboratoriais.

6 - Compreensão Holística: Um planejamento fatorial permite uma visão mais completa e holística das relações entre variáveis. Isso é particularmente útil quando o sistema é complexo e influenciado por vários fatores simultaneamente.

7 - Auxilia na Tomada de Decisões Embasada em Dados: Os resultados de um planejamento fatorial fornecem informações baseadas em dados que podem orientar a tomada de decisões informadas em pesquisa, desenvolvimento ou processos industriais.

O planejamento fatorial é uma ferramenta fundamental para explorar e entender as relações entre variáveis em experimentos, otimizar processos e tomar decisões mais eficientes em comparação com abordagens experimentais tradicionais (KARAMBEIGI, et al., 2023).

2.3. Cultura Microbiana

A cultura microbiana é o processo de crescimento e multiplicação controlada de microrganismos, como bactérias, fungos, vírus entre outros microrganismos, em condições de laboratório. Esse processo é conduzido em meios de cultura contendo nutrientes necessários para o crescimento desses microrganismos. Para isso os meios de cultura são preparados com nutrientes adequados para suprir as necessidades dos microrganismos em crescimento. Eles podem ser líquidos ou sólidos e podem conter uma variedade de ingredientes, como fontes de carbono, nitrogênio, sais minerais e fatores de crescimento (GUPTA, 2023).

A cultura microbiana envolve técnicas como semeadura, incubação e manutenção das condições ideais de temperatura, umidade e pH para promover o crescimento microbiano. Os microrganismos cultivados podem produzir uma variedade de compostos metabólicos, como enzimas, ácidos orgânicos, antibióticos e outras substâncias úteis para aplicações em diversas indústrias, como também podem ser usados para biorremediação, ou seja, para degradar poluentes e resíduos tóxicos em ambientes contaminados. É uma ferramenta versátil que permite estudar, manipular e utilizar microrganismos de maneiras diversas, contribuindo para avanços científicos, desenvolvimento de produtos e resolução de problemas em várias áreas (KAMINSKY, 2019).

Diante disso, nesse trabalho foi utilizado um volume de 2 mL de cultura mista de BRSs, contendo as seguintes BRSs (*Desulfovibrio*, *Desulfobacter*, *Desulfuromonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacterium*) que foram isoladas de solos úmidos de minas do mineral Gipsita do Polo Gesseiro do Araripe –PE, contendo cerca de $2,0 \times 10^9$ MPN/m.

2.3.Meios de Cultura

Os meios de cultura são uma mistura de substâncias que fornece os nutrientes essenciais necessários para o crescimento, multiplicação e manutenção de microrganismos em condições controladas de laboratório. Essa mistura é projetada para criar um ambiente propício para o desenvolvimento dos microrganismos, permitindo que eles expressem suas características metabólicas e biológicas. Existem diferentes tipos de meios de cultura, cada um adaptado para atender às necessidades específicas dos microrganismos que estão sendo cultivados. Nesse trabalho foram utilizados os meios Starkey modificado (DONG et al., 2020) e o meio de esgoto sanitário sintético que foi desenvolvido por Torres (1992).

O meio de Starkey modificado (DONG et al., 2020), é constituído por: 1 L de água destilada; 0,5 g de K_2HPO_4 ; 1,0 g de NH_4Cl ; 0,5 g de Na_2SO_4 ; 1,0 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,1 g de $CaCl_2 \cdot H_2O$; 1,0 g de extrato de levedura; 0,1 g de ácido ascórbico, 1,0 mL de lactato de sódio e 1,2 g de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, pH = 7,0, esterilizado a 121 °C por 30 min. O teor de lactato foi reduzido de 2,0 mL para 1,0 mL.

O meio de esgoto sintético, este meio foi desenvolvido por Torres (1992), foi calculada para compor a DQO conforme as seguintes percentagens: proteínas (50%); Carboidrato (40%); Lipídios (10%). Dessa forma, como exemplo para uma DQO de 400 mg/L a composição média do esgoto sintético foi: Nitrogênio total - 42,5 mg/L, Nitrogênio orgânico - 16,5 mg/L, Amônia

- 25,1 mg/L, Nitrogênio oxidado - 0,5 mg/L, Ortofosfato - 6,4 mg/, Alcalinidade total - 200 mg/L (CaCO₃); pH – 7,5. A solução foi esterilizada a 121°C por 30 minutos.

2.4. Redução de sulfato

A redução de sulfato foi investigada em 4 Erlenmeyer selados de 500 mL. Para os experimentos em cada frasco foi adicionada uma quantidade igual a 200 mL do meio previamente autoclavado e 2,0 mL de inóculo e incubados em condições anaeróbicas sendo continua e mecanicamente agitados a 120 rpm e a 38°C por 7 dias. Durante esse tempo foram coletadas alíquotas para realização de análises padrão de caracter químico e biológico.

As concentrações de sulfato foram avaliadas pelo método turbidimétrico (KOLMERT; WIKSTRÖM, 2000). Esse método baseia-se na precipitação dos íons sulfato como sulfato de bário. As amostras analisadas para quantificação do teor de sulfato foram tratadas com um excesso de cristais de acetato de zinco di-hidratado para precipitar o sulfeto dissolvido como sulfeto de zinco, essa fixação do sulfeto impede a oxidação para sulfato.

Usando tubos de centrífuga de 1,5 mL, agitou-se 1,0 mL de amostra do meio por 5 s com aproximadamente 0,01 g de acetato de zinco. A mistura foi então centrifugada por 10 minutos a 6.000 rpm e a 4°C. Em seguida, 50 µL do sobrenadante foi misturado com 950 µL do fluido de condicionamento em um novo tubo de microcentrífuga e agitado por 5 s. Aproximadamente 0,01 g de cristais triturados de cloreto de bário di-hidratado foi adicionado à mistura, que foi agitada por 15 s, e a absorbância relativa foi imediatamente lida em 420 nm usando um espectrofotômetro UV/Visível. As calibrações padrões foram preparadas usando sulfato de sódio e água deionizada.

2.5. Análise estatística de dados

Quatro amostras foram utilizadas para cada teste experimental, e os resultados foram apresentados como valores médios. Além disso, tanto a incerteza da média de um determinado parâmetro quanto sua propagação foram correlacionadas. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e o teste de Tukey foi realizado para identificar diferenças significativas entre os valores médios (ALI; BHASKAR, 2016).

2.6. Planejamento Fracionário

O planejamento fatorial fracionário é usado para otimizar experimentos complexos, permitindo a avaliação simultânea de múltiplos fatores com menos testes do que um planejamento completo exigiria. Isso é particularmente útil em pesquisa e desenvolvimento, onde recursos, tempo e custos podem ser limitados, permitindo tomadas de decisão informadas sobre quais fatores merecem estudo mais aprofundado em experimentos subsequentes (QAMAR et al., 2022). Dessa forma, aplicou-se um planejamento fatorial fracionário do tipo 2^4 (Tabela 1) para as condições de operação do biorreator batelada para selecionar as variáveis estatisticamente relevantes.

Tabela 1: Valores reais e codificados dos fatores para a aplicação do planejamento fracionário do tipo 2^4 para a conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados

Fator	-1	+1
Temperatura (°C), X_1	29	35
pH do meio (-), X_2	7,0	8,0
$[\text{SO}_4^-]_0$ (mg/L), X_3	2000	2400
$\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ (-), X_4	3	5

2.6.1. Delineamento Composto Central Rotacional

Um delineamento composto central rotacional (DCCR) permite criar gráficos de superfície de resposta ou gráficos de contorno, que ajudam a visualizar como as respostas mudam em relação às combinações dos fatores (ADEDEJI et al., 2022). A partir dessas representações visuais, é possível identificar as regiões em que as respostas são máximas ou mínimas, o que indica as condições ótimas para a situação em questão. Era necessário nesta pesquisa a adoção de um DCCR, após os resultados obtidos do planejamento fatorial fracionário (Item 3.7).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sonicação dos Resíduos de Gesso

A Figura 3 ilustra as variações de temperatura da água pura e da pasta de gesso, após os resíduos de gesso triturados serem misturados com a água, no processo de ultrassonicação. No referido gráfico as variações de temperatura, a partir da temperatura ambiente (25°C) foram registradas na ordenada, em função do tempo de sonicação. Inicialmente acompanhou-se a variação de temperatura para a água pura e, posteriormente, para a pasta de gesso. Para a água pura observa-se um crescimento exponencial conforme espera-se o comportamento do aquecimento de uma substância pura, descrito pela lei de Newton. Para a pasta de gesso, durante a ultrassonicação, a variação de temperatura passa por uma redução em relação à variação de temperatura na água pura, até se igualar ao comportamento da água pura a cerca de 11,6 minutos. Daí, a temperatura da pasta estabiliza-se, indicando que todos os íons em solução se encontram em estado de excitação permanente. Com auxílio da referida figura foi estabelecido um tempo de sonicação de 12 minutos, pouco acima do valor inicial máximo de variação de temperatura. A solução testada foi de 2200 mg/L conforme a solubilidade do sulfato de cálcio di-hidratado, de acordo com Ezuber, Mrayed e Altobli (2023).

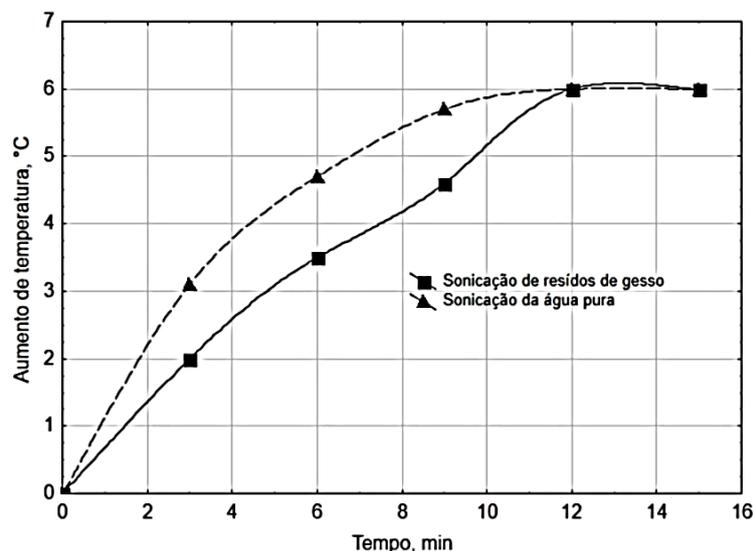


Figura 3: Determinação do tempo de sonicação dos resíduos de gesso em forma de uma pasta água-gesso em condições e potencia

3.2 Análise dos Planejamento Experimentais

Como resultado dos 8 experimentos realizados por um planejamento fatorial fracionário de 2^{4-1} todos os 4 fatores foram testados usando a eficiência percentual de remoção de sulfatos como variável dependente. A tabela de ANOVA resultante mostra que todos os 4 fatores testados foram recomendados como estatisticamente relevantes, conforme os valores de p e os fatores de Fisher calculados mostrados pela Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de conversão biológica de sulfatos, sulfetos em planejamento fracionário do tipo 2^{4-1}

Fator	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática (MS)	Constante de Fisher (F)	Valor de p
X ₁	80,5815	1	80,58151	232,9984	0,000611
X ₂	20,1930	1	20,19301	58,3873	0,004654
X ₃	33,9900	1	33,99001	98,2808	0,002183
X ₄	6,1075	1	6,10751	17,6596	0,024596
Erro	1,0375	3	0,34585		
Total SS	141,9096	7			

* X₁-Temperatura; X₂ – pH do meio; X₃ – Concentração de sulfatos na alimentação; X₄ - Razão DQO/[SO₄²⁻]

Em seguida ao planejamento fracionário foi aplicado uma DCCR envolvendo as variáveis independentes indicadas. A Tabela 3 apresenta as variáveis e seus novos níveis reais e codificados para o DCCR.

Tabela 3: Valores reais e codificados dos fatores para a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR) à conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados

Fator	-2	-1	0	+1	+2
Temperatura (°C), X ₁	26	29	32	35	38
pH do meio (-), X ₂	60	7,0	7,5	8,0	100
[SO ₄ ⁼] ₀ (mg/L), X ₃	1800	2000	2200	2400	2800

DQO/[SO ₄ ²⁻] (-), X ₄	36	3	4	5	44
--	----	---	---	---	----

A Tabela 4 apresenta a matriz de planejamento, juntamente com os resultados experimentais da redução biológica percentual de sulfato utilizando BRS e resíduos de gesso sonicados.

Tabela 2: Matriz de planejamento com respostas para a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR) à conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados

Corrida	Temperatura (°C) X ₁	pH do meio (-) X ₂	[SO ₄ ⁻] ₀ (mg/L) X ₃	DQO/[SO ₄ ⁻] (-) X ₄	Redução de sulfato (%) Y
1	-1	-1	-1	-1	80,51
2	-1	-1	-1	1	75,32
3	-1	-1	1	-1	81,23
4	-1	-1	1	1	75,28
5	-1	1	-1	-1	83,7
6	-1	1	-1	1	62,21
7	-1	1	1	-1	61,98
8	-1	1	1	1	58,45
9	1	-1	-1	-1	82,22
10	1	-1	-1	1	67,23
11	1	-1	1	-1	75,54
12	1	-1	1	1	68,21
13	1	1	-1	-1	82,22
14	1	1	-1	1	72,22
15	1	1	1	-1	71,16
16	1	1	1	1	70,00
17	-2,	0	0	0	67,41
18	2	0	0	0	72,61
19	0	-2	0	0	73,93
20	0	2	0	0	75,57
21	0	0	-2	0	77,25
22	0	0	2	0	76,34
23	0	0	0	-2	80,81
24	0	0	0	2	77,33
25	0	0	0	0	93,15
26	0	0	0	0	91,32
27	0	0	0	0	92,11
28	0	0	0	0	93,05

Uma análise das correlações experimentais envolvidas na confecção da Tabela 4 permite que se estabeleça algumas correlações entre as variáveis independentes, ou fatores, e a variável dependente ou variável resposta. De um modo geral, todos os aumentos dos fatores dentro das faixas de valores codificados de -1 para +1, provocam um aumento da redução biológica do sulfato. Contudo, nas faixas de variáveis independentes codificadas de -2 a +2, estas observações foram confirmadas, com exceção para a relação DQO/[SO₄²⁻]. Além disso, também pode ser observado que os maiores valores de eficiência de remoção percentual de sulfato foram obtidos no ponto central do DCCR, denotando regiões de possíveis otimizações locais. Isto mostra que as condições experimentais escolhidas foram bem definidas para as faixas ocupadas por cada variável independente. Os resultados da análise de variância (ANOVA) entre os dados experimentais e simulados são apresentados na Tabela 5. Esta tabela indicou que todos os efeitos principais, dentro de um intervalo de confiança de 95% foram estatisticamente significativos, uma vez que tanto as constantes de Fisher ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) quanto os valores de p (níveis de significância <5%) foram condições identificadas.

Tabela 3: Resultados da análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados de eficiência percentual de conversão biológica de sulfato contido em resíduos de gesso sonicados

Fator	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática (MS)	Constante de Fisher (F)	Valor de p
(1)X ₁ (L)	17,545	1	17,5446	23,547	0,016705
X ₁ (Q)	853,711	1	853,7108	1145,780	0,000057
(2)X ₂ (L)	67,738	1	67,7376	90,912	0,002447
X ₂ (Q)	548,170	1	548,1704	735,709	0,000110
(3)X ₃ (L)	86,640	1	86,6400	116,281	0,001706
X ₃ (Q)	437,163	1	437,1627	586,723	0,000154
(4)X ₄ (L)	244,482	1	244,4817	328,123	0,000367
X ₄ (Q)	328,412	1	328,4120	440,767	0,000236
1L by 2L	146,410	1	146,4100	196,499	0,000786
1L by 3L	2,117	1	2,1170	2,841	0,190457
1L by 4L	0,449	1	0,4489	0,602	0,494211
2L by 3L	71,149	1	71,1492	95,491	0,002277
2L by 4L	0,462	1	0,4624	0,621	0,488334
3L by 4L	70,981	1	70,9806	95,264	0,002285
Falta de ajuste	283,365	10	28,3365	38,031	0,006131
Erro exper.	2,235	3	0,7451		
Total	2283,150	27			

$R^2 = 87,49\%$; $R = 74,51\%$; X_1 – Temperatura, °C; X_2 — pH; X_3 - Concentração de sulfato na alimentação $[\text{SO}_4^-]_0$, mg/L; X_4 - Razão DQO/ $[\text{SO}_4^{2-}]$; L – termo linear; Q – termo quadrático

Das seis interações mostradas pela Tabela de ANOVA, entre os quatro fatores do DCCR, três demonstraram não serem importantes estatisticamente: A temperatura (X_1) com a concentração inicial de sulfato (X_3); A temperatura (X_1) com a Razão DQO/ $[\text{SO}_4^{2-}]$ (X_4); O pH do meio (X_2) com a Razão DQO/ $[\text{SO}_4^{2-}]$ (X_4). Outra informação importante da ANOVA foi o valor do erro experimental (Pure error) menor que 1%, indicando que os experimentos foram realizados de forma adequada. Já no caso de uma falta de ajuste (lack of fit) com valor-p menor que 0,05 demonstrou que pode ter ocorrido falhas na coleta do material usado; razão pela qual a variância explicada do modelo não alcançou os 95% na descrição da variabilidade do fenômeno, mas 87,49%.

Para os efeitos principais lineares ($Q_i(L)$) a ordem decrescente de importância estatística das variáveis independentes, sobre a redução biológica do sulfato contido nos resíduos de gesso, foi identificada com auxílio do diagrama de Pareto como: $X_4(L) > X_3(L) > X_2(L) > X_1(L)$. Entretanto as importâncias dos efeitos principais quadráticos ($X_i(Q)$) teve ordem inversa, ou seja: $X_1(Q) > X_2(Q) > X_3(Q) > X_4(Q)$ de acordo com a Figura 4. No caso das interações secundárias apenas 3 se mostraram estatisticamente importantes: $Q_1(L) \times Q_2(L) > Q_2(L) \times Q_3(L) > Q_3(L) \times Q_4(L)$.

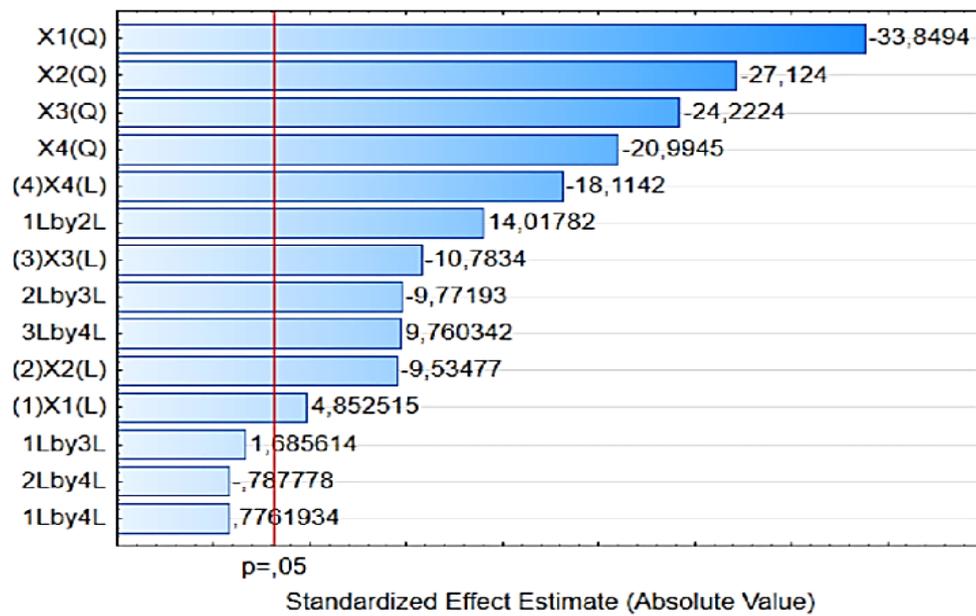


Figura 4: Diagrama de Pareto obtido para confirmação da importância estatística dos termos do modelo de previsão (barras à direita do p-valor) da redução biológica de sulfatos contidos em resíduos de gesso sonicados

O modelo de previsão adotado envolvendo todas as quatro variáveis participantes e respectivos efeitos primários lineares e quadráticos, associados às interações foi: dos experimentos foi definido como:

$$Y = 92,41 + 0,86X_1 - 5,96X_1^2 - 1,68X_2 - 4,78X_2^2 - 1,90X_3 - 4,26X_3^2 - 3,19X_4 - 3,70X_4^2 + 3,02X_1 \cdot X_2 - 2,11X_2 \cdot X_3 + 2,11X_3 \cdot X_4 \quad (1)$$

Uma análise gráfica da superfície de resposta através da Figura 5 mostra a conversão percentual de sulfato em função da temperatura e do pH do meio. Os valores dessas variáveis que levam a uma conversão máxima na área abrangida pelo gráfico são de 32°C e 7,5, respectivamente. Tais resultados denotam que nestas condições experimentais a redução de sulfato passa por um ponto de máximo, limitando valores dessas variáveis independentes. Estes resultados são corroborados com os resultados obtidos por Mukwevho et al. (2020), que testou a conversão biológica do sulfato em função de sua temperatura e pH, tendo ficado evidente uma melhor conversão em temperaturas acima de 20 °C e pH acima de 6.

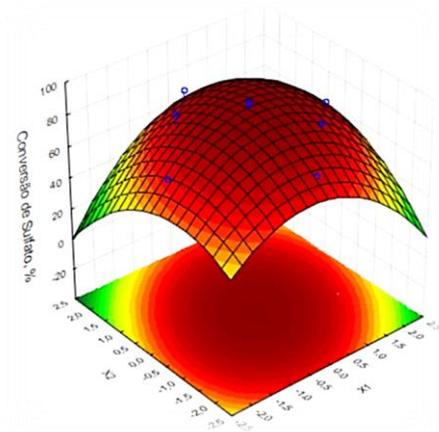


Figura 5: Conversão de sulfato em função da temperatura (X_1) e do pH do meio (X_2)

A Figura 6 mostra a conversão percentual de sulfato em função das variáveis temperatura e concentração inicial de sulfato $[\text{SO}_4^-]_0$. O ponto de máximo da redução, ocorre bem no ponto central das condições experimentais selecionadas, ou seja, 32°C e 2200 mg/L, respectivamente. Neste caso, a temperatura e a concentração inicial de sulfato $[\text{SO}_4^-]_0$ não se mostraram sinérgicos, provavelmente porque os íons já se encontravam em estado máximo de excitação deixados pela ultrassonicação. Além do fato citado anteriormente, o processo de redução biológica pode ser comprometido por fatores como a concentração de sulfatos, embora o processo tenha acontecido na faixa ótima de temperatura de crescimento do micro-organismo (20-40°C), concentrações elevadas de sulfato desaceleram o processo de redução biológica, enquanto concentrações menores possuem efeito estimulante.

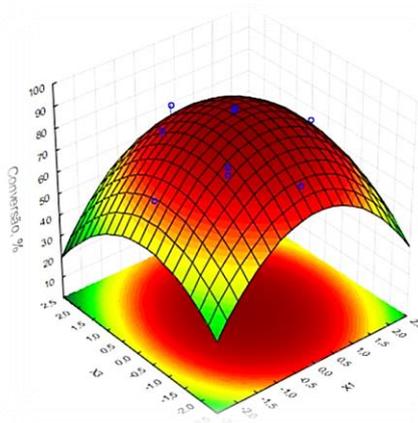


Figura 6: Conversão percentual de sulfato em função da temperatura (X_1) e da $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ (X_3)

A Figura 7 mostra a conversão percentual de sulfato em função da temperatura e da razão DQO/[SO₄²⁻], obtendo-se também um pico de valor ótimo local. A interação da temperatura e da razão DQO/[SO₄²⁻] apresenta um valor-p alto, confirmando uma total independência entre tais fatores. Mostra ainda que se deve ter cuidado com o aumento ou redução de tais variáveis independentes para manter um valor de máximo alcançado. Além disso, sabe-se que a temperatura influencia diretamente a atividade metabólica das BRSs, assim como a disponibilidade de O₂, ou seja, ao reduzir a concentração deste gás, propicia ainda mais o desenvolvimento de microrganismos anaeróbicos, propiciando um melhor desempenho do processo. Wolicka e Kowalski (2006), como esta pesquisa, também trabalharam com resíduos sólidos contendo sulfatos. Utilizando lactato de sódio como fonte de carbono obtiveram uma razão DQO/[SO₄²⁻] da ordem de 3,38 com redução biológica do sulfato acima de 85%. Uma razão da ordem de 4,04 foi conseguida pelos mesmos autores, mas com lactose como fonte de carbono e eficiência de redução abaixo de 60%. Neste caso, infere-se que a etapa de pré-tratamento dos resíduos de gesso com ultrassom promoveu um efeito mais eficiente que o uso de lactato.

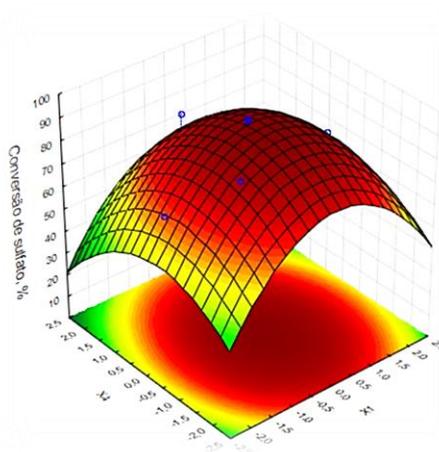


Figura 7: Conversão de sulfato em função da temperatura (X₁) e da razão DQO/[SO₄²⁻] (X₄)

A Figura 8 registra a conversão biológica percentual de sulfato em função do pH (X₂) e da concentração inicial de sulfato (X₃). Observa-se uma repetição de um pico a exemplo das Figuras de 5 a 7, no centro dos gráficos. Estes resultados corroboram os anteriores, reforçando que

o pH e a temperatura são fatores importantes para a atividade metabólica dos micro-organismos, podendo acelerar o processo de redução biológica. Diferentemente da maioria das drenagens ácidas de minas (DMA), quando minerais com sulfeto interagem com oxigênio e água, formando ácido sulfúrico, a grande concentração de sulfato nos resíduos de gesso mantém um pH relativamente alto (6,5 a 8,5). Por outro lado, os métodos convencionais de tratamento, baseados na neutralização com cal ou carbonato de cálcio, são caros e não são totalmente eficazes na redução de sulfatos. Como uma alternativa emergente, esta pesquisa promove a redução biológica do sulfato contido em resíduos de gesso, via BSR, transformando metabolicamente o sulfato em sulfeto, aumentando o pH. Dessa forma, com base nos estudos realizados por Mukwevho e colaboradores (2020) reduziu-se a dosagem de fontes de carbono (lactato de sódio) com auxílio da ultrassonicação dos resíduos de gesso, como uma opção mais econômica, sem preocupação de elevar constantemente o pH do meio pela adição de mais insumos químicos.

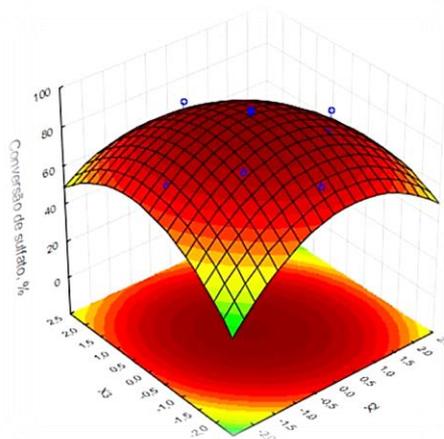


Figura 8: Conversão de sulfato em função do pH (X_2) e da razão $DQO/[SO_4^{2-}]$ (X_4)

Na Figura 9 a conversão percentual de sulfato é posta em função do pH (X_2) e da concentração inicial do sulfato $[SO_4^{2-}]_0$ (X_3). Entre essas variáveis independentes voltou-se a obter uma interação considerável (valor- $p < 0,05$). Tal sinergia entre as variáveis independentes pode ser explicada pela característica da existência de cargas elétricas para pH diferentes de 7,0 e as cargas elétricas do íon sulfato, ampliado pela excitação da ultrassonicação desses íons. Parece que o pH do meio também influencia na biodisponibilidade do sulfato, tornando-o mais acessível aos micro-organismos, tornando assim, as interações entre estes dois fatores de extrema

importância nos processos envolvendo redução biológica de sulfatos. Pesquisas realizadas por Jin, et al. (2018), mostra uma taxa de redução de sulfato de $5,65 \text{ mol/m}^3/\text{dia}$ que podem ser alcançadas a pH 4, no entanto, as respostas aumentam ligeiramente com um aumento no pH de pH 4 para pH 6.

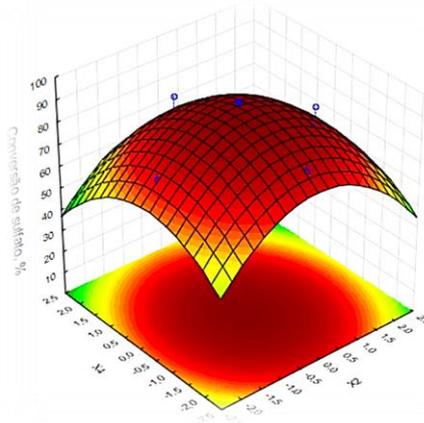


Figura 9: Conversão de sulfato a sulfetos em função do pH (X_2) e da $[\text{SO}_4^{2-}]$ (X_3)

Na Figura 10 observa-se a conversão percentual de sulfato em função da concentração inicial do sulfato $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ e da razão $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$. Esses parâmetros não demonstraram sinergia para uma interação estatisticamente significativa. Atribui-se a isto interferência causada pela liberação dos íons sulfato provocada pela ultrasonicação. A relação entre estas duas variáveis se contrapõe, pois concentrações mais baixas de sulfato estimulam o crescimento das BRSs, porém, essas mesmas concentrações sendo muito baixas, diminuem a $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ diminuindo o metabolismo destas bactérias anaeróbicas e consequentemente diminuindo a redução do sulfato. Burbano-figueroa, et al. (2015), mostraram que o foi observado um maior desempenho em relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ acima de 0,67. Se SO_4^{2-} estiver presente, as BRSs alcançam taxas mais altas.

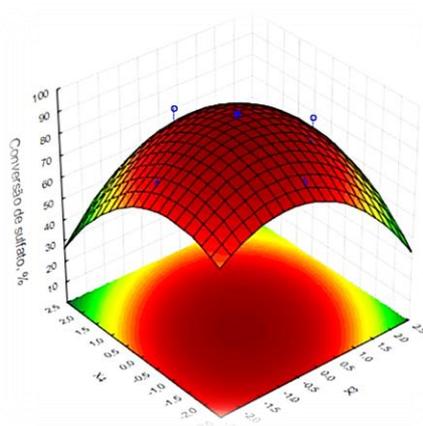


Figura 10: Conversão de sulfato em função da $[\text{SO}_4^{2-}]$ (X_3) e da razão $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ (X_4)

A aplicação da metodologia de superfície de resposta nesta pesquisa permitiu a obtenção de um modelo de previsão para que se possa obter valores simulados para uma redução de sulfato dentro da faixa de valores selecionadas para os experimentos realizados neste trabalho. A Tabela 5 resume os coeficientes de regressão para o referido modelo.

Tabela 4: Coeficientes de regressão obtidos para o modelo de previsão do processo de biorredução de sulfato de resíduo de gesso sonicado

Fator	Coefficientes de Regressão	Erro experimental	(t) Student	p	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Intersecção	92,40750	0,431593	214,1077	0,000000	91,03398	93,78102
(1) X_1 (L)	0,85500	0,176197	4,8525	0,016705	0,29426	1,41574
X_1 (Q)	-5,96417	0,176197	-33,8494	0,000057	-6,52491	-5,40343
(2) X_2 (L)	-1,68000	0,176197	-9,5348	0,002447	-2,24074	-1,11926
X_2 (Q)	-4,77917	0,176197	-27,1240	0,000110	-5,33991	-4,21843
(3) X_3 (L)	-1,90000	0,176197	-10,7834	0,001706	-2,46074	-1,33926
X_3 (Q)	-4,26792	0,176197	-24,2224	0,000154	-4,82866	-3,70718
(4) X_4 (L)	-3,19167	0,176197	-18,1142	0,000367	-3,75241	-2,63093
X_4 (Q)	-3,69917	0,176197	-20,9945	0,000236	-4,25991	-3,13843
1L by 2L	3,02500	0,176197	14,0178	0,000786	2,33824	3,71176
1L by 3L	0,36375	0,215797	1,6856	0,190457	-0,32301	1,05051
1L by 4L	0,16750	0,215797	0,7762	0,494211	-0,51926	0,85426
2L by 3L	-2,10875	0,215797	-9,7719	0,002277	-2,79551	-1,42199
2L by 4L	-0,17000	0,215797	-0,7878	0,488334	-0,85676	0,51676

3L by 4L	2,10625	0,215797	9,7603	0,002285	1,41949	2,79301
----------	---------	----------	--------	----------	---------	---------

Uma função de desirability (desejabilidade) é usada para avaliar o quão desejável é um conjunto de respostas ou resultados obtidos a partir de um planejamento experimental (CANDIOTI et al., 2014). No contexto de um delineamento composto central rotacional (DCCR), a função de desejabilidade é uma ferramenta útil para otimizar múltiplas respostas simultaneamente, levando em conta as restrições e metas do processo. A ferramenta “Função de Desejabilidade”, disponível no software STATISTICA da StatSoft®, foi aplicada aos resultados do DCCR deste trabalho. Quando as condições dos ótimos locais (ou seja, configurações que otimizam uma resposta específica) coincidem com o ótimo global (a configuração que otimiza todas as respostas simultaneamente), conforme mostrado pela Figura 11, isso representa uma situação altamente favorável. Significa que, ao encontrar o ponto ótimo local para qualquer resposta individual, também atingiremos o ponto ótimo global para todas as respostas em conjunto. Isso simplifica consideravelmente o processo de otimização e permite economizar recursos e tempo.

A Figura 11 ilustra o resultado da referida aplicação. Todos os valores obtidos no ponto central do DCCR coincidiram com valores da desejabilidade para o processo de redução biológica do sulfato, ou seja, temperatura de 32°C, pH de 7,5, concentração inicial de sulfato de 2200 mg/L e razão DQO/[SO₄⁻] de 4.0 para uma conversão percentual média de 93,15%. Estes valores das variáveis dependentes também foram praticados por Nagib et al. (2027), cuja eficiência de redução biológica foi de 98% para pH de 7,19, DQO/[SO₄⁻] de 2,72 e concentração inicial de sulfato de 2153,15 mg/L. Contudo, algumas restrições sobre os dados dos referidos autores podem ser contestados uma vez que o planejamento experimental utilizado, ou seja, planejamento fatorial completo não é adequado para otimização de processo. Além disso, uma função de desejabilidade faz-se necessária uma vez que ótimos locais precisam ser analisados para definição de uma otimização global.

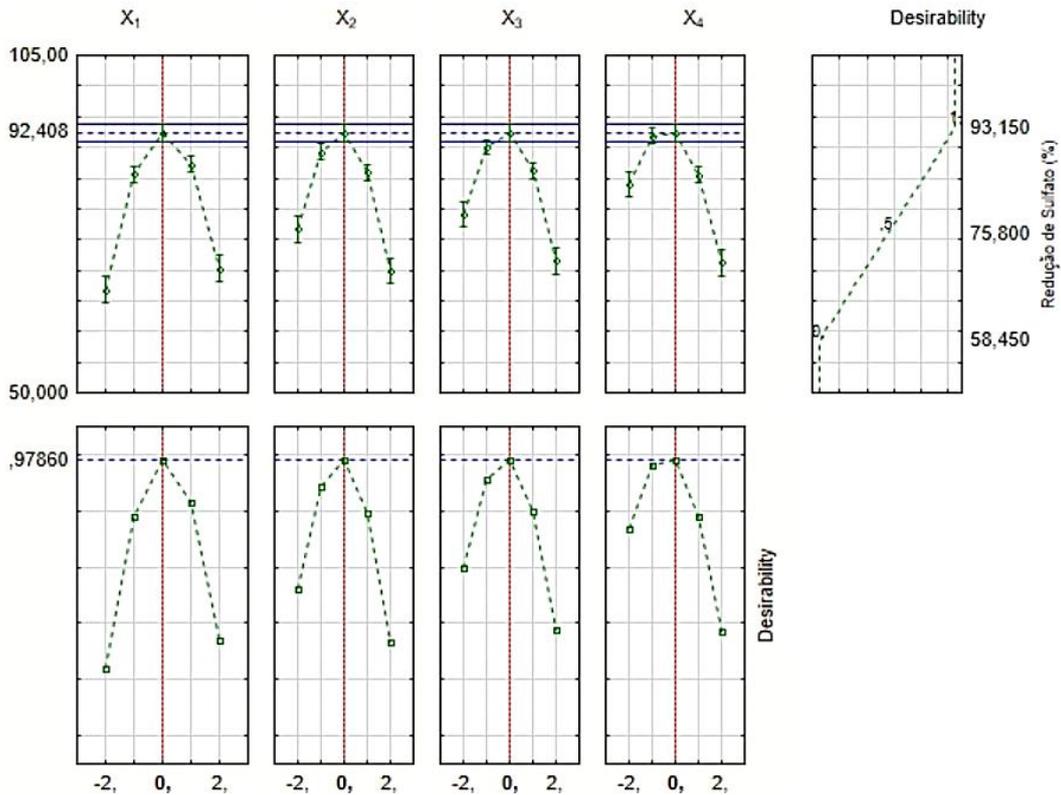


Figura 11: Condições de desejabilidade para a redução biológica de sulfato contido em resíduos de gesso pré-tratado com ultrassom

4. CONCLUSÃO

Foi desenvolvida e testada a redução de sulfato, provenientes de resíduos de gesso, para sulfetos, utilizando esgoto sanitário como fonte de nutrientes. Nesta nova pesquisa apresentaram-se como contribuições inovadoras:

- (i) O uso de radiações ultrassônicas para biodisponibilizar o sulfato contido nos resíduos de gesso, sonicando-os por um tempo médio de 12 minutos;
- (ii) Redução da quantidade de lactato como fonte de carbono (metade do convencionalmente utilizado);

- (iii) (iii) Uso de esgoto sanitário como fonte de nutrientes de baixo custo (abundante e disponível em praticamente todos os locais).

Apesar dessas modificações o nível de eficiência médio do processo foi mantido em cerca de 92%. Adicionalmente, aplicando-se a função de desejabilidade aos resultados do DCCR chegou-se a um valor de eficiência global de 93,15%.

Numa próxima etapa recomenda-se um estudo cinético antes de se implementar um aumento de escala. Recomenda-se ainda o uso do tempo de sonicação e a quantidade de lactato como variáveis do planejamento tipo DCCR. Um biorreator do tipo batelada de mistura perfeita com controles automáticos das variáveis independentes deve substituir o frasco o Erlenmeyer. O uso da ferramenta função de Desejabilidade deve permanecer na análise dos resultados.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro. A faculdade Católica de Pernambuco (UNICAP).

5. REFERRÊNCIAS

ADEDEJI, J.A.; TETTEH, E.K.; AMO-DUODU, G.; ARMAH, E.K.; RATHILAL, S.; CHETTY, M. Central Composite Design Optimisation of Banana Peels/Magnetite for Anaerobic Biogas Production from Wastewater. **Applied Sciences**. v. 12, n. 23, p. 12037, 2022.

AHMAD, A.; YOUSAF, M.; CAI, W.; ZHAO, Z. Enhanced H₂S removal from diverse fuels by a coupled absorption and biological process uses CO₂ as carbon resource for microbial ecosystem. **Separation and Purification Technology**, v. 310, p. 123182, 2023.

ALKARIM, I. ; WONG, F.W.F. ; MOHAMED, M.S. ; HALIM,M. ; ARIFF, A.B. A review on the application of biofilm-based bioreactors in the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110226, 2023.

ANGELUCCI, D. M.; DONATI, E.; TOMEI, M. C. Extractive membrane bioreactor to detoxify industrial/hazardous landfill leachate and facilitate resource recovery. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150892, 2022.

BLAINE. S. Accelerating the hydration of calcium sulfate hemihydrate via high energy mixing. **Materials and Structures**. V.30, n. 6, p. 362-365, 1997.

BRAHMACHARIMAYUM, B.; MOHANTY, M. B.; GHOSH, P. K. **Theoretical and Practical Aspects of Biological Sulfate Reduction: A Review**. 2019.

BURBANO-FIGUEROA, O.; JARAMILLO, M.; MORENO-MORAN, M.; FERNÁNDEZ-IZQUIERDO, P. Effect of sulfate loading rate and organic loading rate on anaerobic baffled reactors used for treatment of sanitary landfill leachates. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 385–395, jun. 2015.

CANDIOTI, L.V.; DE ZAN, M.M.; CAMARA, M.S.; GOICOECHEA, H.C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* 124 (2014) 123–138.

CORDON, H. C. F.; FERREIRA, M. S.; FERREIRA, F. F. Comparative Analysis of Recycled Plaster Composition Determined by X-ray Powder Diffraction and Thermogravimetric Analyses. **Construction Materials**, v. 1, n. 2, p. 105–121, 12 jul. 2021.

CUSTÓDIO, V.; SOUZA, M.; RIPPER, T. Patologia e reforço de concreto. **Copyright editora pini ltda**, 2020.

DIAO, C.; YE ,W.; YAN, J.; HAO, T.; HUANG, L.; CHEN, Y.; LONG, J.; XIAO, T.; ZHANG, H. Application of microbial sulfate-reduction process for sulfate-laden wastewater treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103537, 2023.

DONG, Y.; DI, J.; YANG, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X.; GUO, X.; LI, Z.; JIANG, G. Study on the Effectiveness of Sulfate-Reducing Bacteria Combined with Coal Gangue in Repairing Acid Mine Drainage Containing Fe and Mn. **Energies**, v. 13, n. 4, p. 995, 2020.

DONG, Y.; WANG, J.; GAO, Z.; DI, J.; WANG, D.; GUO, X.; HU, Z.; GAO, X.; WANG, Y. Study on Growth Influencing Factors and Desulfurization Performance of Sulfate Reducing Bacteria Based on the Response Surface Methodology. **ACS Omega**, v. 8, n. 4, p. 4046–4059, 2023.

ELERT, K.; BEL-ANZUÉ, P.; BURGOS-RUIZ, M. Influence of calcination temperature on hydration behavior, strength, and weathering resistance of traditional gypsum plaster. **Construction and Building Materials**, v. 367, p. 130361, 2023.

EZUBER, H.; MRAYED, S.; ALTOBLI, M. A simple correlation for predicting gypsum deposition from brine solutions. **South African Journal of Chemical Engineering** Volume 43, January 2023, Pages 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.10.002>

FU, QI; WEI, BOXIN; XU, JIN; QIN, QINGYU; BAI, YUNLONG; YU, CHANGKUN; SUN, CHENG. Corrosion mechanism of *Pseudomonas stutzeri* on X80 steel subjected to *Desulfovibrio desulfuricans* under elastic stress and yield stress. **Corrosion Science**, v. 216, p. 111084, 2023.

GRANJA, C.V.A.; CAVALCANTE, E.P.; FILHO, H. P. C.; SIQUEIRA, M. S.; NASCIMENTO, W. Degradação Ambiental: Exploração de Gipsita no Polo Gesseiro do Araripe. Id on Line **Revista de Psicologia**, v. 11, n. 36, p. 239, 2017.

GUPTA, M. K. Chapter 1 - Isolation of microorganisms. **Basic Biotechniques for Bioprocess and Bioentrepreneurship**, páginas 3-21, 2023 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128161098000015>>.

GUPTA, V. V. S. R.; GERMIDA, J. J. **18 - Microbial transformations of sulfur in soil**. 2021.

HAGAR, H.S.; JALAL, F.; SUNIL, K.; DAVOOD, Z.; NEGAR, B.; ISKANDAR, D. Microbial H₂S generation in hydrocarbon reservoirs: Analysis of mechanisms and recent remediation technologies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 106, p. 104729, 2022.

HAO, X.; MU, T.; SHARSHAR, M.M.; YANG, M.; ZHONG, W.; JIA, Y.; CHEN, Z.; YANG, G.; XING, G. Revealing sulfate role in empowering the sulfur-oxidizing capacity of *Thioalkalivibrio versutus* D301 for an enhanced desulfurization process. **Bioresource Technology**, v. 337, p. 125367, 2021.

HARAHAP, B. M.; AHRING, B. K. Acetate Production from Syngas Produced from Lignocellulosic Biomass Materials along with Gaseous Fermentation of the Syngas: A Review. **Microorganisms**, v. 11, n. 4, p. 995, 2023.

HORN, E.J.; VAN HILLE, R.P.; OYEKOLA, O.O.; WELZ, P.J. Functional Microbial Communities in Hybrid Linear Flow Channel Reactors for Desulfurization of Tannery Effluent. **Microorganisms** 2022, 10, 2305.

JAIBIBA, P.; VIGNESH, S. N.; HARIHARAN, S. Chapter **10 - Working principle of typical bioreactors**.

JAIN, N. Effect of chemical admixtures on the properties of gypsum Hemihydrate plaster used as building material | **International Journal of Current Research**. 2016

JANKOVIC, A.; CHAUDHARY, G.; GOIA, F. Designing the design of experiments (DOE) – An investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems. **Energy and Buildings**, v. 250, p. 111298, 1 nov. 2021.

JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y.; HUANG, Z. H.; MA, T. Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. *Process Safety and Environmental Protection*, A review of **acid mine drainage**, v. 170, p. 1240–1260, 2023. DOI: 10.1016/j.psep.2022.12.083

KAMINSKY, L. M.; TREXLER, R. V.; MALIK, R. J.; HOCKETT, K. L.; BELL, T. H. The Inherent Conflicts in Developing Soil Microbial Inoculants. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 2, p. 140–151, fev. 2019.

KARAMBEIGI, M. S.; HASAN-ZADEH, A.; KARAMBEIGI, M. S.; RASTEGAR, S.A.F.; NASIRI, M.; KAZEMZADEH, Y. Multi-objective optimization of petroleum engineering problems using a hybrid workflow: Combination of particle swarm optimization, fuzzy logic,

imperialist competitive algorithm and response surface methodology. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 224, p. 211579, 1 maio 2023.

KIJANAPANICH, P.; ANNACHHATRE, A.P.; LENS, P.N.L. Biological Sulfate Reduction for Treatment of Gypsum Contaminated Soils, Sediments, and Solid Wastes. **Critical Reviews In Environmental Science and Technology** May 2014, 44(10). DOI: 10.1080/10643389.2012.743270

KIM, D.; CHOI, H.; YU, H.; KIM, H.; BAEK, G.; LEE, C. Potential treatment of aged cow manure using spare capacity in anaerobic digesters treating a mixture of food waste and pig manure. **Waste Management**, v. 148, p. 22–32, 2022.

KINNUNEN, P.; KYLLÖNEN, H.; KAARTINEN, T.; MÄKINEN, J.; HEIKKINEN, J.; MIETTINEN, V. (2017). Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies. **Water Science and Technology**, 2017(1), 194-205. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.102>

KUMAR, S.; KUMAR, R.; PANDEY, A. **Chapter 1 - Solid waste and wastewater management: A social and global perspective.** URL: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978012821009300004X>>.

KWON, Y.J.; ENGLER, C.R. Kinetic models for growth and product formation on multiple substrates. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 6, p. 587–592, dez. 2005.

LA BELLA, M. ; BESSELINK, R. ; WRIGHT, J. P. ; VAN DRIESSCHE, A. E. S. ; FERNANDEZ-MARTINEZ, A. ; GIACOBBE, C. Hierarchical synchrotron diffraction and imaging study of the calcium sulfate hemihydrate–gypsum transformation. **Journal of Applied Crystallography**, v. 56, n. 3, p. 660–672, 2023.

LAKSHMI,K.; JENIFER, G.; AISHWARYA, C.; DIVYA, K.; JOSEPHINE, J. J.; PUTRA, K. G. D.; MALLIGA, P. **Chapter 20 - New approaches in bioremediation of heavy metals from tannery effluent using microorganisms**, 2021.

LEWRY, A.J. WILLIAMSON, J. The Setting of Gypsum Plaster, Part I, The Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate, **Journal of Materials Science**, 1994, 29, 5279-5284.

LI, H.; YAO, J.; MIN, N.; SUNAHARA, G.; DURAN, R. New insights on the effect of non-ferrous metal mining and smelting activities on microbial activity characteristics and bacterial community structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 453, p. 131301, 2023.

LI, J.; TABASSUM, S. Synergism of hydrolytic acidification and sulfate reducing bacteria for acid production and desulfurization in the anaerobic baffled reactor: High sulfate sewage wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 444, p. 136611, 2022.

LI, Z.; WANG, X.; HOU, Y.; WU, Z. Optimization of mechanical properties and water absorption behavior of building gypsum by ternary matrix mixture. **Construction and Building Materials**, v. 350, p. 128910, 2022.

LI, T.; SU, T.; WANG, J.; ZHU, S.; ZHANG, Y.; GENG, Z.; WANG, X.; GAO, Y. Simultaneous removal of sulfate and nitrate from real high-salt flue gas wastewater concentrate via a waste heat crystallization route. **Journal of Cleaner Production**, v. 382, p. 135262, 2023.

LIU, C.; GAO, J.; TANG, Y.; ZHAO, Y. Early hydration and microstructure of gypsum plaster revealed by environment scanning electron microscope. *Materials Letters Volume 234*, 1 January 2019, Pages 49-52. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.071>

MA, S. ; ZHAO, Q. ; DU, Y. ; HU, X. ; ZHANG, J. ; TAN, H. ; QIU, F. ; YU, C. Adaptation and removal mechanism of anion chromium and cation cadmium by sulfate-reducing bacteria culture systems under different carbon sources. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109470, 2023.

MA, Y. ; RUI, D. ; DONG, H. ; ZHANG, X. ; YE, L. Large-scale comparative analysis reveals different bacterial community structures in full- and lab-scale wastewater treatment bioreactors. **Water Research**, v. 242, p. 120222, 2023.

MELGAÇO, L. A. O.; QUITES, N. C.; LEÃO, V. A. Uso do fosfogesso como fonte de sulfato para bactérias redutoras de sulfato em um reator contínuo de leito fluidizado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, n. 1, p. 157–165, 2020.

MUKWEVHO, M. J.; MAHARAJH, D.; CHIRWA, E. M. N. Evaluating the Effect of pH, Temperature, and Hydraulic Retention Time on Biological Sulphate Reduction Using Response Surface Methodology. **Water**, v. 12, n. 10, p. 2662, 23 set. 2020.

NAJIB, T.; SOLGI, M.; FARAZMAND, A.; NASERNEJAD. (2017) Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in a sulfidogenic UASB reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Volume 5, Issue 4. Pages 3256-3265.

NENGOVHELA, N.R.; CHRISTIEN, A.; STRYDOM, J.P.; MAREE, S.J. ; OOSTHUIZEN, S.J. ; THERON, D. Recovery of sulphur and calcium carbonate from waste gypsum, **Water AS**, v. 33, n. 5, 2007.

OSTERMEYER, P.; Folens, K.; Verbruggen, F.; Bonin, L.; Hennebel, T.; Korneel, R. sulfate reducing bioreactor controlled by an electrochemical system enables near-zero chemical treatment of metallurgical wastewater. **Water Research**, v. 242, p. 120215, 2023.

PEDREÑO-ROJAS, M.A.; DE BRITO, J.; FLORES-COLEN, I.; PEREIRA, M.F.C.; RUBIO-DE-HITA, P. Influence of gypsum wastes on the workability of plasters: Heating process and microstructural analysis. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101143–101143, 2020.

QAMAR, S.; TORRES, Y.J.M.; PAREKH, H.S.; FALCONER, J.R. Fractional Factorial Design Study for the Extraction of Cannabinoids from CBD-Dominant Cannabis Flowers by Supercritical Carbon Dioxide. **Processes**, v. 10, n. 1, p. 93, 2022.

QUIAN, Z.; TIANWE, H.; MACKAY, H. R.; LOOSDRECHT, M. C. M. V.; GUANGHAO, C. Recent advances in dissimilatory sulfate reduction: From metabolic study to application. **Water Research**, v. 150, p. 162–181, 2019.

RAJ, A.; IBRAHIM, S.; JAGANNATH, A. Combustion kinetics of H₂S and other sulfurous species with relevance to industrial processes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100848, 2020.

RAYA, D.; MILITELLO, K.; GADHAMSHETTY, V.; DHIMAN S. Nanowire Formation in Sulfate-Reducing Bacteria under Stress Conditions. **ACS Publications**. p. 59–73, 2023.

REISS, A. G.; GANOR, J.; GAVRIELI, I. Size Distribution and Morphology of Gypsum Crystals Precipitating from Hypersaline Solutions. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 12, p. 6954–6962, 2019.

SABNIS, S. S. ; Banakar, V.V. ; Gogate, P.R. ; Raha, A. ; Saurabh. Reactive crystallization of CaCl_2 and Na_2SO_4 in the presence of acoustic cavitation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, p. 108702, 2022.

SALO, M.; BOMBERG, M. Sulfate-reducing bioreactors subjected to high sulfate loading rate or acidity: variations in microbial consortia. **AMB Express**, v. 12, n. 1, p. 95, 2022.

SÁNCHEZ, A.I.; SANZ, J.S., BIJMANS, M.F. M; STAMS, A.J.M. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 269, p. 98–109, 2014.

SANTOS, A.M.; MORE, J.M.C.S.; SANCINETTI, G.P.; RODRIGUEZ, R.P. Impacts of phosphorus and nitrogen absence on microbial diversity and sulfate removal in anaerobic batch reactors. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 58, n. 6, p. 563–569, 2023.

SANTOS, J.P.O.; EL-DEIR, S.G. Produção de Gesso no Araripe Pernambucano: Impactos Ambientais e Perspectivas Futuras. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales Investigación Desarrollo y Práctica**, v. 12, n. 3, p. 496, 6 dez. 2019.

SCHIRMER, C.; EIB, R.; MASCHKE, R.W.; MOZAFFARI, F.; JUNNE, S.; DAUMKE, R.; OTTINGER, M.; G'HMANN, R.; OTT, C.; WENK, I.; KUBISCHIK, J.; EIB, D. Single-use Technology for the Production of Cellular Agricultural Products: Where are We Today? **Chemie Ingenieur Technik**, v. 94, n. 12, p. 2018–2025, 13 out. 2022.

SCHMIDTOVA, J.; BALDWIN, S. A. Correlation of bacterial communities supported by different organic materials with sulfate reduction in metal-rich landfill leachate. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1115–1128, 2011.

SHANMUGAM, M.K.; MANDARI, V.; DEVARAI, S.K.; GUMMADI, S.N. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Advances in Bioprocess Engineering, **CHAPTER 1 - Types of bioreactors and important design considerations**, p. 3-30, 2022.

STROHMEIER, G. A. ; Schwarz, A. ; Andexer, J.N. ; Winkler, M. Co-factor demand and regeneration in the enzymatic one-step reduction of carboxylates to aldehydes in cell-free systems. **Journal of Biotechnology**, v. 307, p. 202–207, 2020.

SUBTIL, E. L.; CASSINI, S. T. A.; GONÇALVES, R. F. Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 7, n. 1, p. 130–139, 30 abr. 2012.

SUJITH, P. P.; GONSALVES, M. J. B. D. Ferromanganese oxide deposits: Geochemical and microbiological perspectives of interactions of cobalt and nickel. **Ore Geology Reviews**, v. 139, p. 104458, 2021.

VARBANOV, P.S.; NIŽETIĆ, S.; SIROHI, R.; PANDEY, A.; LUQUE, R.; NG, K. H.; PHAM, V.V. Perspective review on Municipal Solid Waste-to-energy route: Characteristics, management strategy, and role in circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 359, p. 131897, 2022.

VASANTHARAJ, K.; SIVASUBRAMANIAN, V.; VELAN, M.; VIGNESHWARAN, C.; Evaluation of a sulfidogenic system fed with microalgal biomass of *Chlorella pyrenoidosa* as an electron donor: Sulfate reduction kinetics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 42, p. 18566–18575, 2022.

WARTELL, B.; BOUFADEL, M.; RODRIGUEZ-FREIRE, L. An effort to understand and improve the anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons: A literature review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 157, p. 105156, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.ibiod.2020.105156

WEISER, H.B.; MORELAND, F.B. The Setting of Plaster of Paris. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 1–30, 1932.

WOLICKA, D., & KOWALSKI, W. (2006). Biotransformation of phosphogypsum in petroleum-refining wastewaters. *Pol. J. Environ. Stud.*, 15(2), 355-360.

WOODARD, T.; UEKI, T.; LOVLEY, D. R. H₂ Is a Major Intermediate in *Desulfovibrio vulgaris* Corrosion of Iron. *ASM Journals*, 2023

WU, D.; ZHAO, Y.; CHENG, L.; ZHUO, Z.; WU, Q.; WANG, Q.; YUAN, Q. Activity and structure of methanogenic microbial communities in sediments of cascade hydropower reservoirs, Southwest China. *Science of The Total Environment*, v. 786, p. 147515, 10 set. 2021.

YANG, Z.; JI, N.; HUANG, J.; WANG, J.; DREWNIAK, L.; YIN, H.; HU, C.; ZHAN, Y.; YANG, Z.; ZENG, L.; LIU, Z. Decreasing lactate input for cost-effective sulfidogenic metal removal in sulfate-rich effluents: Mechanistic insights from (bio)chemical kinetics to microbiome response. *Chemosphere*, v. 330, p. 138662, 2023.

ZHANG, W. ; Zhao, L. ; Xue, M. ; Duan, X. ; Feng, C. ; Zhu, J. Efficient precipitation of soluble phosphorus impurities in the recycling of phosphogypsum to produce hemihydrate gypsum. *Journal of Cleaner Production*, v. 396, p. 136455, 2023.

ZHAO, C.; CHEN, N.; LIU, T.; FENG, C. Effects of adding different carbon sources on the microbial behavior of sulfate-reducing bacteria in sulfate-containing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 392, p. 136332, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136332

ZHOU, Q.; LI R.; LI,T.; ZHOU, R.; HOU, Z.; ZHANG, X. Interactions among microorganisms functionally active for electron transfer and pollutant degradation in natural environments. *Eco-Environment & Health*, 2023.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conceito de combinar resíduos de gesso pré-tratado com ondas de ultrassom e esgoto sanitário para favorecer a redução anaeróbica do sulfato, contido nos referidos resíduos, apresentou excelentes perspectivas técnicas e ambientais. Os resultados obtidos e analisados com auxílio de planejamentos experimentais confirmaram as seguintes perspectivas:

- A sonicação dos resíduos de gesso por um período de tempo em torno de 12 minutos apresentou-se como uma etapa favorável e deve ser adaptada para escalas maiores;
- O uso de esgoto sanitário como fonte de nutrientes, mostrou-se como uma excelente estratégia para reduzir a quantidade de lactato de sódio usado como fonte de energia pelas BRSs, prevendo-se redução de custos com esta prática em escalas maiores;
- A sequência dos planejamentos de experimentos utilizada mostrou-se como uma excelente estratégia de análise multivariada de superfícies de resposta, para definições de condições adequadas de operação, em função de diferentes combinações de variáveis independentes;
- O uso da ferramenta Função de Desejabilidade apresentou-se como uma importante estratégia para definição de melhoria global do processo, permitindo identificar condições para atingir os resultados desejados de forma simultânea em múltiplas variáveis de interesse.

O gesso é utilizado em diversos setores, como construção civil e agricultura. Durante atividades de construção e demolição, são gerados resíduos que contêm gesso e outros materiais. O descarte inadequado desses resíduos apresenta riscos ambientais devido ao alto teor de sulfato e metais pesados. Pesquisas têm buscado alternativas para o aproveitamento destes resíduos, incluindo a extração biológica de enxofre usando bactérias redutoras de sulfato.

O sulfato é um ânion presente em grandes quantidades na natureza, encontrado em águas subterrâneas e em efluentes de diversas indústrias. Seu principal uso industrial é na produção de fertilizantes. Apesar de sua importância econômica, em excesso, o sulfato pode ser prejudicial ao meio ambiente e à saúde, causando poluição das águas, acidificação dos solos e desequilíbrio osmótico em seres aquáticos.

As BRSs desempenham um papel significativo na biodegradação anaeróbica da matéria orgânica. Estas bactérias, presentes em diversos ambientes, desde zonas úmidas até fontes hidrotermais, utilizam sulfato como aceptor de elétrons, produzindo sulfeto de hidrogênio (H₂S). Possuem grande capacidade metabólica e podem processar uma variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas. Especificamente, BRSs como o gênero *Desulfovibrio* são habilitadas em converter sulfato em H₂S em condições anaeróbicas. Além de estarem associadas a processos corrosivos, estas bactérias oferecem potencial no tratamento de águas residuais, removendo sulfatos e metais pesados, e são promissoras no tratamento da drenagem ácida de minas. Esta pesquisa bibliográfica indica um potencial biotecnológico significativo das BRSs, especialmente em remediação ambiental e tratamento de águas residuais.

Com a diminuição no uso de fertilizantes tradicionais, os resíduos orgânicos, como o lodo de esgoto, oferecem uma alternativa rica em nitrogênio, fósforo e potássio. O esgoto doméstico se origina de usos residenciais e suas características variam com base em fatores como consumo de água e hábitos locais. Sua temperatura afeta solubilidade do oxigênio e a taxa de atividade biológica. O pH do esgoto fresco é normalmente entre 5,5 a 8,0 e o esgoto contém até 0,5% de sólidos, sendo essenciais para tratamentos biológicos.

Após mistura com água, o gesso retorna rapidamente à forma di-hidratada através da hidratação, um processo que causa aumento de temperatura. O uso de ultrassom pode ser proposto para sonicar o gesso, simulando uma pseudo-desidratação do di-hidrato. O objetivo é separar as moléculas de água e liberar íons sulfato para bactérias redutoras de sulfato. A técnica visa controlar a liberação de íons em tempo real, facilitando o processo de redução biológica em resíduos de gesso e tornando-o mais eficiente.

Esses resultados-chave indicaram um grande potencial para evoluir na direção de um sistema em escala piloto e, posteriormente, em escala industrial. Dessa forma, o conceito tem o potencial de reduzir os custos com fonte de carbono (lactato de sódio) e a demanda total de energia elétrica, bem como as emissões de gases de efeito estufa, uma vez que US é energia verde além da energia residual, em termos de inércia térmica, que poderia ser utilizada para ajustar a temperatura do meio dentro do reator.

Adicionalmente, uma instalação piloto reduzida poderia ser usada como um laboratório de aprendizado para alunos da Graduação. Cursos de engenharia (Ambiental, Química e Produção), bacharelados e licenciaturas em Química e Biologia poderiam usar essas instalações para aprendizagem de novas técnicas de desenvolvimento de processos.

ANEXO

