



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM FILTRO BIOLÓGICO DE FLUXO  
CONTÍNUO**

**MAURIELEM GUTERRES DALCIN**

**UBERLÂNDIA – MG**

**2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM FILTRO BIOLÓGICO DE FLUXO  
CONTÍNUO**

Maurielem Guterres Dalcin

Orientadoras: Dra. Miriam Maria de Resende (UFU)

Dra. Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**UBERLÂNDIA – MG**

**2009**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAURIELEM GUTERRES DALCIN SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 28/08/2009.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Miriam Maria de Resende  
(Orientadora - PPG-EQ/UFU)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vicelma Luís Cardoso  
(Co-Orientadora PPG-EQ/UFU)

---

Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro  
(PPG-EQ/UFU)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Patrícia Angélica Vieira  
(PPG-EQ/UFU)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Eliana Flávia Camporese Sérvulo  
(EQ/UFRJ)

Dedico esta dissertação aos meus pais Mauri e  
Nei e ao meu irmão Miguel Ângelo,  
indispensáveis em minha vida.

Muito obrigada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar a Ele, razão de todas as coisas. O Deus que está presente em nossas vidas e nos faz trilhar perseverantes por caminhos desconhecidos. Aos meus pais, Mauri e Neí, e ao meu irmão Miguel Ângelo, o meu profundo agradecimento pelo amor e confiança dedicados a mim, ao longo de minha formação pessoal e profissional. Vocês são tudo em minha vida.

À Prof<sup>ª</sup>. Miriam Maria de Resende pela orientação, por toda a dedicação, paciência e confiança empregadas durante estes dois anos de convívio.

À Prof<sup>ª</sup>. Vicelma Luís Cardoso pelos valiosos ensinamentos.

Ao Prof. Eloízio Júlio Ribeiro por toda a ajuda e amizade durante este período.

À Prof<sup>ª</sup>. Patrícia Angélica Vieira e à Prof<sup>ª</sup>. Eliane pelas relevantes sugestões e correções.

A todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação.

Aos colegas: Carla, Janaína, Flávia, Rafael, Thályta, Sandra, Christiane, Ballu, Daniela e Juliana pelos momentos compartilhados e amizade ímpar.

Aos estudantes de Graduação em Engenharia Química Marcelo e Diego por toda a ajuda, sem vocês este trabalhos não teria sido possível.

Ao Engenheiro Édio José Alves pelo auxílio na parte informática.

Aos funcionários da FEQUI: Zuleide, Roberta, Anísio, Silvino e José Henrique pela colaboração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

À CAPES pela confiança depositada e suporte financeiro.

Enfim, a todos que fizeram parte desta história e colaboraram para o bom andamento do trabalho.

## SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	ii
Lista de símbolos e abreviaturas.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 -Qualidade das águas.....	3
2.2 -Poluição por “metais pesados”.....	4
2.2.1 - Descargas Domésticas.....	6
2.2.2 - Descargas Industriais.....	7
2.3 -Cromo.....	9
2.3.1-O Cromo na atmosfera.....	10
2.3.2-O Cromo no solo.....	11
2.3.3-O Cromo em sedimentos.....	11
2.3.4-O Cromo nos oceanos.....	11
2.3.5-O Cromo em águas subterrâneas.....	13
2.3.6-Informações gerais sobre o cromo.....	14
2.4 - Métodos de tratamento para a remoção de cromo.....	17
2.4.1 - Troca iônica.....	17
2.4.2 - Ultrafiltração.....	18
2.4.3 - Osmose inversa.....	18
2.4.4 - Eletrodialise.....	19
2.4.5 - Adsorção em carvão.....	19
2.4.6 - Precipitação química.....	20
2.4.7 - Redução de cromo hexavalente usando H <sub>2</sub> como redutor.....	21
2.4.8 - Eletrocoagulação.....	21
2.4.9 - Biossorção.....	22
2.4.10 - Redução biológica (Bioedução).....	25

2.4.11 - Comparação entre os métodos.....	26
2.5 - Filtros biológicos.....	27
2.5.1- Princípio de Funcionamento do biofiltros.....	28
2.5.2- Hidrodinâmica.....	32
2.6 – Delineamentos experimentais.....	32
2.6.1 - Delineamento Experimental Composto Central.....	33
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
3.1 - Fonte de Cr (VI).....	34
3.2 - Microrganismos.....	34
3.3 - Meios de cultura.....	34
3.3.1 - Meio de cultura para manutenção dos microrganismos.....	34
3.3.2 - Meios de cultura utilizados na adaptação dos microrganismos ao cromo hexavalente.....	35
3.4 - Fontes de carbono.....	36
3.4.1 -Levedura residual cervejeira.....	36
3.5 - Adaptação da cultura mista utilizando meio com levedura residual cervejeira (meio M <sub>1</sub> ).....	36
3.5.1 - Preparação do inóculo para o biorreator.....	37
3.6 - Adaptação da cultura mista utilizando meio com acetato de sódio (meio M <sub>2</sub> )...	37
3.7 - Montagem experimental do biorreator.....	38
3.7.1 - Descrição do Biofiltro.....	39
3.7.2 - Preparação do Recheio.....	40
3.7.3 - Inóculo.....	40
3.8 - Determinação da distribuição de tempos de residência (DTR).....	41
3.8.1 - Injeção do traçador e procedimento experimental.....	42
3.8.2 - Cálculo do tempo de residência médio.....	42
3.8.3 - Cálculo da variância.....	43
3.8.4 - Cálculo do coeficiente de dispersão axial.....	43
3.9 - Testes preliminares.....	45
3.9.1 - Avaliação da influência do pH na redução de Cr (VI) a Cr (III) nos meios M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> .....	45
3.9.1.1 - Redução de Cr (VI) em M <sub>1</sub> .....	45
3.9.1.2 - Redução de Cr (VI) em M <sub>2</sub> .....	45
3.9.2 - Experimentos preliminares no biorreator.....	46

3.10 - Definição das variáveis a serem estudadas no DCC.....	46
3.10.1 - Delineamento composto central.....	47
3.11 - Modelagem matemática para o biofiltro.....	48
3.11.1 - Modelos cinéticos.....	49
3.12- Procedimentos analíticos.....	51
3.12.1 - Cromo hexavalente.....	51
3.12.2 - Cromo total.....	52
3.12.3 - Demanda Química de Oxigênio.....	52
3.12.4 - Sólidos Voláteis em Suspensão.....	52
3.12.5 - Concentração de oxigênio dissolvido.....	53
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
4.1- Adaptação da cultura mista.....	54
4.2 - Determinação da Distribuição de Tempos de Residência (DTR).....	55
4.3 - Testes preliminares.....	59
4.3.1-Avaliação da influência do pH na redução de Cr (VI) a Cr (III) nos meios M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> .....	59
4.3.2 - Experimentos preliminares no biorreator.....	60
4.4 - Delineamento composto central.....	64
4.4.1 – Análise de regressão dos resultados obtidos para a remoção de Cr (VI) a partir das variáveis estudadas.....	65
4.5 - Resultados das análises de remoção de matéria orgânica (DQO).....	70
4.6 – Resultados das análises de cromo total.....	71
4.7 – Modelagem da remoção de cromo hexavalente.....	72
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cr-H <sub>2</sub> O a temperatura ambiente.....	16
Figura 2.2 - Seção típica de um filtro biológico e seus componentes.....	29
Figura 3.1 - Montagem Experimental.....	38
Figura 3.2 – Biofiltro.....	39
Figura 3.3 - Lodo aderido ao recheio do biofiltro.....	40
Figura 4.1 - Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m <sup>3</sup> . Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 49,40.....	56
Figura 4.2 - Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m <sup>3</sup> . Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 3,03.....	56
Figura 4.3 - Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m <sup>3</sup> . Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 1,06.....	57
Figura 4.4 - Distribuições cumulativas adimensionais.....	57
Figura 4.5 - Distribuição E(Θ) para os três diferentes tempos de residência estudados.....	58
Figura 4.6 - Distribuição dos resíduos relativa à Redução de cromo.....	67
Figura 4.7 -Valores preditos em função dos observados referentes à redução de cromo.....	68
Figura 4.8 - Ponto de sela indicando a região ótima.....	69
Figura 4.9 - Superfície de resposta da remoção de cromo hexavalente em função da concentração de cromo inicial e do pH.....	69
Figura 4.10 - Curvas de contorno em função do pH e da concentração de cromo (VI) inicial para a remoção de cromo hexavalente.....	70
Figura 4.11 - Evolução ao longo da posição da concentração de cromo hexavalente no biorreator para a concentração inicial de Cr (VI) de 90 mg/L. Os símbolos representam os resultados experimentais e a linha o resultado do modelo proposto pelas equações (3.17), (3.18) e (3.24).....	73

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Lançamento de efluentes conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008).....	4
Tabela 2.2 - Principais poluentes de despejos industriais.....	8
Tabela 3.1 - Composição do meio de cultura utilizado na manutenção dos microrganismos.....	35
Tabela 3.2 - Composição dos meios de cultura utilizados para a adaptação.....	35
Tabela 3.3 - Composição básica do resíduo seco (100 % <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ).....	36
Tabela 3.4 - Condições empregadas na realização dos ensaios preliminares no biorreator para cada experimento.....	46
Tabela 3.5 - Matriz de delineamento de experimentos.....	47
Tabela 4.1- Experimentos realizados para a adaptação da cultura mista em M <sub>1</sub> .....	54
Tabela 4.2- Experimentos realizados para a adaptação da cultura mista em M <sub>2</sub> .....	55
Tabela 4.3 - Valores estimados para os parâmetros de residência, variância, Peclet e coeficiente de dispersão axial.....	58
Tabela 4.4 - Concentração de cromo (VI) em função do pH para os meios estudados.....	60
Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o primeiro experimento em reator.....	61
Tabela 4.6 - Resultados de cromo VI para o segundo experimento preliminar.....	62
Tabela 4.7 - Resultados de cromo VI para o terceiro experimento preliminar.....	62
Tabela 4.8 - Resultados de Cromo VI para o quarto experimento preliminar.....	63
Tabela 4.9 - Resultados de remoções de C <sub>Cr(VI)</sub> a partir da variação do pH e da concentração de cromo hexavalente inicial após 48 horas de operação.....	64
Tabela 4.10 - Resultados da regressão múltipla completa para a remoção de cromo hexavalente.....	65
Tabela 4.11 - Resultados da regressão para a remoção de cromo hexavalente.....	66
Tabela 4.12 - Resultados de Remoção de Matéria Orgânica.....	71
Tabela 4.13 - Resultados de cromo total.....	71
Tabela 4.14 - Concentração de cromo hexavalente ao longo do reator para os 11 experimentos do Delineamento Composto Central.....	72

## LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$C_I$	Cultura Mista
<i>CETESB</i>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>COPAM</i>	Conselho de Política Ambiental
<i>DBO</i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>DCC</i>	Delineamento Composto Central
<i>RBS</i>	Reator batelada sequencial
<i>SSV</i>	Sólidos suspensos voláteis
<i>TOC</i>	Carbono Orgânico Total

### *Símbolos Numéricos*

$X_{-1}$	Valor do nível inferior da variável estudada
$X_0$	Valor do nível central da variável estudada
$X_{+1}$	Valor do nível superior da variável estudada
$R^2$	Coefficiente de Correlação
$\alpha$	Alfa de ortogonalidade
$X_1$	Variável estudada 1
$X_2$	Variável estudada 2
$t$	t de student
$\rho$	Nível de significância

## RESUMO

O cromo hexavalente (Cr (VI)) é um metal pesado, altamente tóxico e carcinogênico para seres vivos. É amplamente utilizado em indústrias de diferentes segmentos tais como: siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias têxteis, curtumes, usinas nucleares, de galvanoplastia e tintas. Devido à sua ampla aplicação, o cromo hexavalente é encontrado em altas concentrações nos efluentes industriais e apresenta um sério risco à saúde de animais e plantas. Desta maneira, este trabalho teve por finalidade propor uma alternativa economicamente viável para o tratamento de efluente contaminado por cromo hexavalente, já que os tratamentos mais empregados (físicos e químicos) apresentam altos custos e geram subprodutos em elevada quantidade. O objetivo foi realizar a redução do cromo hexavalente para a sua forma trivalente utilizando microrganismos capazes de reduzir este composto. Os microrganismos empregados no presente estudo foram provenientes de uma cultura mista ( $C_1$ ), que foi inicialmente adaptada ao meio contendo levedura residual cervejeira como principal fonte de carbono ( $M_1$ ), em concentrações iniciais de 31,25; 58,82; 83,33 e 105,26 mg/L de cromo hexavalente. A concentração de 58,82 mg/L apresentou os maiores valores de remoção de cromo, numa faixa de 56 a 73%. Distribuições de tempos de residência (DTRs) foram realizadas para avaliar o comportamento do regime do biofiltro e estimar o comportamento real do escoamento no biofiltro. O tempo médio de residência utilizado na maioria dos experimentos foi de 24 h (recomendado pela legislação). A influência do pH no estado de oxidação do cromo foi estudada e constatou-se que para valores de pH menores que 4 ocorria a redução química do cromo hexavalente. Quatro ensaios preliminares deram início à operação do biorreator: o primeiro teve por objetivo avaliar o regime transiente, mas por dificuldades operacionais não pode ser avaliado. Para o segundo teste, foram observadas pequenas taxas de remoção de cromo devido ao baixo tempo de residência utilizado (8 h) - mínimo recomendado para filtros biológicos. No terceiro teste, foi observada uma remoção intermediária que foi aumentada no quarto experimento pela mudança do meio de cultura. A partir destes resultados foi possível estabelecer as faixas das variáveis escolhidas: pH (5,5 a 8) e  $C_{Cr0}$ , (concentração de cromo hexavalente inicial- 15 a 165 mg/L) e realizar um DCC (Delineamento Composto Central) - tendo como resposta a remoção de cromo hexavalente no meio. As curvas de contorno e superfície de resposta, mostraram a tendência de otimização da resposta, que se encontra em valores de  $C_{Cr0}$  (3,94 mg/L) e de pH.(6,2). Para descrever matematicamente o processo de remoção de cromo hexavalente, utilizou-se o modelo cinético de Michaelis-Menten, que representou de maneira adequada a variação de concentração de cromo ao longo do biorreator.

Palavras-chave: redução biológica de cromo hexavalente, cultura mista, biofiltro.

## ABSTRACT

Hexavalent chromium (Cr (VI)) is a heavy metal, highly toxic and carcinogenic for alive beings. It is used thoroughly in industries of different such segments as: steel industries, metal works, textile industries, tanning, nuclear power stations, of galvanoplasty and paints. Due to the wide application, the hexavalent chromium is found in high concentrations in the industrial effluents and it presents a serious risk to the health of animals and plants. This work had economically for purpose to propose an alternative viable for the treatment of polluted effluent for hexavalent chromium, since the most employed treatments (physical and chemical) they present high costs and they generate by-products in high amount. The objective was to accomplish the reduction of the hexavalent chromium for trivalent chromium form using microorganisms capable to reduce this composed. The employed microorganisms in the present study were a mixed culture (C1), that it was initially adapted to the half containing yeast residual brewer as main source of carbon (M1), in initial concentrations of 31,25; 58,82; 83,33 and 105,26 mg/L of hexavalent chromium. The concentration of 58,82 mg/L presented the largest values of removal of chrome, in a range of 56 to 73%. Distributions of times of residence (DTRs) were accomplished to evaluate the behavior of the regime of the biological filter and to esteem the real behavior of the drainage in the bioreactor. The medium time of residence used in most of the experiments was of 24 h (recommended by the legislation). The influence of the pH in the state of oxidation of the chrome was studied and it was verified that for smaller pH values than 4 happened the chemical reduction of the hexavalent chromium. Four preliminary assays were used to beginning to the operation of the bioreactor: the first had the objective to evaluate the transient regime, but for operational difficulties it cannot be evaluated. For the second test, small taxes of removal of chrome were observed due to the low time of residence used (8 h) - minimum recommended for biological filters. In the third tests, it was observed an intermediate removal that was increased in the fourth experiment by the change of the culture medium. Starting from these results it was possible to establish the ranges of the chosen variables: pH (5,5 to 8) and  $CCr_0$ , (concentration of initial hexavalent chromium - 15 to 165 mg/L) and to accomplish a DCC (Center Composite Design) – the response was the removal of hexavalent chromium. The boundary curves and surface response showed the tendency of optimization of the hexavalent chromium removal that is in values of  $C_{Cr_0}$  (3,94 mg/L) and of pH. (6,2). For describe the process hexavalent chromium removal mathematically, the kinetic model of Michaelis-Menten was used. This model describes in an appropriate way the variation of chromium concentration along of the bioreactor.

**Keywords:** biological reduction of hexavalent chromium, mixed culture and biological filter.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A crescente industrialização pela qual vem passando o mundo é a principal causa de contaminação de rios, solos e atmosfera. O avanço da tecnologia, aliado ao capitalismo tem uma consequência implacável: o desequilíbrio do ecossistema. Órgãos ambientais e legislações restritivas têm exigido frequentemente limites mínimos para descargas, dejetos ou emissões gasosas de instalações públicas ou privadas, tentando impedir, desta maneira, um possível colapso ocasionado pelo uso desmedido de procedimentos nocivos ao meio ambiente. Segundo estudos, um aumento de somente 2 °C na temperatura da Terra poderia ser suficiente para provocar o degelo do oceano Ártico e da camada de gelo da Groenlândia, resultando no aumento de vários metros do nível do mar. Essa é a ameaça apontada pelo relatório *A Closing Window of Opportunity*, lançado pela organização não-governamental WWF (World Wide Fund for Nature) em 27/11/2008.

([http://ultimosegundo.ig.com.br/sustentabilidade/noticias/2008/11/27/aumento\\_de\\_2\\_graus\\_provocaria\\_degelo\\_na\\_groelandia\\_e\\_no\\_artigo\\_diz\\_wwf\\_3093494.html](http://ultimosegundo.ig.com.br/sustentabilidade/noticias/2008/11/27/aumento_de_2_graus_provocaria_degelo_na_groelandia_e_no_artigo_diz_wwf_3093494.html)).

Diante dos prognósticos cada vez mais assustadores em relação ao futuro do planeta, faz-se urgente e necessário o tratamento de efluentes, a disposição de resíduos sólidos e o controle de emissões gasosas em repartições que não conseguem manter seus limites de poluição abaixo do permitido por legislações vigentes. Infelizmente, alguns países negam-se em assumir responsabilidades quanto à problemática ambiental, muitas vezes em virtude de razões econômicas.

Um contaminante encontrado frequentemente em efluentes industriais é o cromo, metal pesado inserido em etapas-chave do processo produtivo nos mais diversos segmentos: siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias têxteis, de galvanoplastia e tintas, curtumes, usinas nucleares, preservação de madeira, dentre outros. Em especial, ele apresenta-se em grandes proporções nos efluentes de curtume. No processo de curtimento do couro, os sais de cromo são responsáveis pelo entrelaçamento das fibras de proteína da pele animal viva transformando-a em um produto de alta durabilidade e não sujeito à deterioração. Como esta etapa é fundamental na produção de couros, grandes quantidades destes sais são usadas e consequentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final.

As reservas mundiais de minério de cromo (medidas e indicadas) em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, são da ordem de 1,8 bilhões de toneladas e concentradas, principalmente, no Cazaquistão (26,1%), na África do Sul (15%) e na Índia (3,2%). O Brasil, praticamente o único produtor de cromo no continente americano, continua com uma participação modesta, da ordem de 0,3% das reservas e de 1,1% da oferta mundial de cromita.

As reservas brasileiras são da ordem de 15 milhões de toneladas, com 4.992 mil toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido. Geograficamente, 89,7% das reservas estão localizadas no Estado da Bahia. Os demais estados que possuem reservas de cromo são o Amapá (7,2%) e Minas Gerais (3,1%)

([http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/cromo\\_SM2007.doc](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/cromo_SM2007.doc) - acessado em 24/06/2009).

Uma alternativa que vem ganhando cada vez mais destaque no tratamento de efluentes, em especial do cromo hexavalente, é o tratamento biológico, por se tratar de uma maneira econômica e eficaz de transformar este contaminante em sua forma menos tóxica. Estima-se que o cromo trivalente seja em até cem vezes menos tóxico do que o hexavalente sendo, portanto um estado de oxidação interessante de ser obtido haja vista sua baixa toxicidade para animais e plantas.

O objetivo geral do presente trabalho é realizar a redução biológica do cromo hexavalente para o cromo trivalente (sua forma menos tóxica) em reator tubular com microrganismos imobilizados em suporte polimérico. Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Encontrar as melhores condições operacionais para o regime do biorreator;
- Otimizar a resposta remoção de cromo hexavalente em relação às variáveis pH e concentração inicial de cromo hexavalente, empregando a técnica de superfície de resposta;
- Avaliar a remoção da carga orgânica de efluente contaminado por cromo hexavalente, empregando um biorreator;
- Realizar a modelagem matemática do processo de redução de cromo;

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Qualidade das águas

Na legislação brasileira, segundo resolução nº 357 (CONAMA, 2005), as águas doces são divididas em cinco classes, de acordo com o uso prioritário que se pretenda dar às mesmas. As águas da Classe Especial são destinadas ao abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção, assim como à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas. Na Classe I, as águas se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado; à irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvem próximas ao solo sendo, posteriormente, consumidas cruas; à proteção das comunidades aquáticas; às recreações de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; a criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. As águas da Classe II são destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, assim como às demais funções descritas para a classe I. As águas da Classe III se destinam ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; a dessedentação de animais. Na classe IV, as águas são destinadas à navegação e à harmonia paisagística, isto é, aos usos menos exigentes.

Segundo VON SPERLING (1996), os padrões de qualidade dos corpos d'água e os padrões de lançamento de efluentes se relacionam no sentido de que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve proporcionar condições ao corpo receptor, de forma que a qualidade do mesmo se enquadre dentro dos padrões que classificam os corpos d'água.

O Estado de Minas Gerais é amparado pela Deliberação Normativa COPAM nº 10 que estabelece normas e padrões para qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de águas.

Segundo a COPAM nº 10, nas águas das Classes 1 a 4 são tolerados lançamentos de despejos, desde que, além de atenderem às concentrações máximas permitidas para os

diferentes poluentes, não venham a ultrapassar os limites estabelecidos para as respectivas classes de enquadramento dos cursos d'água

A maioria dos rios são classificados, segundo a resolução nº 397 (CONAMA, 2008), em rios de classe 2, e, para esta classe, os limites máximos de alguns elementos nas condições e padrões de lançamento de efluentes são apresentados na Tabela 2.1.

*Tabela 2.1 - Lançamento de efluentes conforme resolução nº 397 (CONAMA, 2008).*

<b>PADRÕES</b>		
<b>Metal</b>	<b>Valor máximo</b>	<b>Observações</b>
Cádmio total	0,2 mg/L Cd	Elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar.
Bário total	5,0 mg/L Ba	
Chumbo total	0,5 mg/L Pb	O chumbo é uma substância tóxica cumulativa
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu	Possui baixa toxicidade
Cromo total hexavalente <i>(nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)</i>	0,1 mg/L Cr <sup>6+</sup>	É essencial ao metabolismo humano e, sua carência causa doenças.
Cromo trivalente <i>(nova redação e valor dados pela Resolução nº 397/08)</i>	1,0 mg/L Cr <sup>3+</sup>	É bastante tóxico (carcinogênico), produz irritação na pele e nariz.
Estanho total	4,0 mg/L Sn	
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe	Não é tóxico. A inalação de vapores metálicos produz sideroses (pigmentação vermelha no pulmão)
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn	
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg	É um poderoso veneno. Provoca envenenamento crônico, ataca o sistema nervoso central. Nas crianças, produz danos irreversíveis, sendo muitas vezes letal.
Níquel total	2,0 mg/L Ni	Doses elevadas podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios
Prata total	0,1 mg/L Ag	
Zinco total	5,0 mg/L Zn	É tóxico. Provoca febre e calafrios por inalação dos vapores metálicos em baixas doses, e tem efeito cumulativo.

## 2.2 - Poluição por “metais pesados”

A principal característica dos elementos metálicos é a tendência em acumular-se no ecossistema pela sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana.

“Metais Pesados” é um termo coletivo aplicado para o grupo de metais e metalóides com uma densidade atômica maior que  $6 \text{ g/cm}^3$ . É definido, reconhecido e usualmente aplicado para elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn que estão associados com poluição e problemas tóxicos, e também é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (CARVALHO, 1981).

Elementos com função bioquímica essencial não conhecida são chamados “elementos não essenciais”, também referidos incorretamente como elementos tóxicos, são eles o Cd, Hg, Pb, Sb, Ti e U e causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância do organismo, mas não causam desordens em baixas concentrações como micronutrientes.

Em termos geoquímicos os metais pesados são incluídos em um grupo de elementos conhecidos como traços, que juntos constituem menos que 1% das rochas da crosta terrestre, os macroelementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, e S) compreendem 99% da crosta terrestre. Estes elementos traços ocorrem como “impurezas” isomórficas substituídas por vários macroelementos constituintes da estrutura cristalina de muitos minerais primários.

Os metais pesados ocorrem em formação de rochas, minério, e também há uma faixa de formação de concentrações normais destes elementos em solos, sedimentos, águas e organismos vivos. A poluição provoca um aumento anormal da concentração destes metais aos níveis normais de formação. Eles diferem-se por suas propriedades físicas, são usados largamente em eletrônicos, máquinas e artefatos da vida cotidiana assim como aplicações de alta tecnologia. Neste caso, eles tendem a estender-se no meio por uma vasta disposição de fontes antropogênicas assim como processos geoquímicos naturais.

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano, e tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos, incluindo seu potencial

cancerígeno, mutagênico e efeitos teratogênicos. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica. A aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual a 24 horas. Por sua vez, a toxicidade crônica é difícil de avaliar por meio das condições de laboratório e do tempo requerido.

A disposição de efluentes contendo espécies metálicas em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, geram problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Os metais pesados exercem efeitos tóxicos sobre a cadeia alimentar, podendo causar vários problemas à saúde humana. Podem ainda reduzir a capacidade de auto-recuperação do ambiente devido à ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade.

A contaminação de corpos receptores por metais pesados (As, Cd, Hg, Pb, Cr, etc.) é um problema atual e de grande importância para a sociedade. As espécies metálicas são transportadas na coluna d'água e depositadas no leito de sedimentos onde se acumulam. Os metais estão presentes no meio aquático principalmente sob a forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados, etc.) ou como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos, etc.), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos ao ponto de descarte dos efluentes.

Muitas substâncias e compostos químicos podem acumular-se na cadeia trófica e, eventualmente, chegar até o ser humano. Outras causam problemas de toxicidade aos seres aquáticos ou depleção de oxigênio dissolvido na água. No caso de despejos contendo metais pesados, estes podem causar problemas principalmente aos peixes, pois, além de precipitarem a secreção produzida pelas brânquias dos peixes, agem sobre o tecido branquial, provocando a fadiga do epitélio branquial e ocasionando a morte do peixe (LEITE et al., 1994).

A intoxicação humana por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. O cromo hexavalente, por exemplo, é altamente tóxico, afetando seriamente rins e sistema respiratório. Todos os sintomas de intoxicação se baseiam, contudo, em dois mecanismos de ações fundamentais. O primeiro destes mecanismos se refere às enzimas. Íons de metais pesados podem formar complexos com grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos); bloqueando assim as partes das enzimas responsáveis por determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares, pois muitos metais podem combinar-se com essas membranas, alterando a sua estrutura. Em consequência, é perturbado ou mesmo impedido totalmente o transporte de íons

como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e outros, bem como de substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais (AWWA, 1990).

### **2.2.1 – Descargas Domésticas**

Os metais pesados presentes nos rejeitos domésticos podem ser derivados de descargas de áreas residenciais e de indústrias de serviço, tais como: oficinas mecânicas e restaurantes. Entretanto, os resíduos domiciliares contêm uma quantidade significativa de metais. O zinco é um dos metais mais abundantes presente nos excrementos humanos e ocorre em concentrações de aproximadamente 250 mg/kg de sólidos secos. A concentração do cobre nos excrementos humanos é de aproximadamente 68 mg/kg seguido pelo chumbo, níquel e cádmio em 11, 4,7 e 2 mg/kg, respectivamente. Estas concentrações foram comparadas aos dados obtidos em um levantamento feito em lodos de esgoto de 17 pequenas fábricas domésticas no leste da Inglaterra, onde as concentrações médias do zinco e do cádmio encontradas foram duas vezes maiores que nos excrementos, e para o cobre, níquel, e chumbo foram bem maiores. Estas diferenças ilustram que existem fontes mais relevantes de metais pesados no esgoto doméstico do que os excretados pelos seres humanos (AMORIM, 2000).

Produtos usados no dia a dia tais como pasta ou creme dental, cosméticos, medicamentos, desinfetantes, e ceras para polimento podem conter metais pesados. Desinfetantes que contêm compostos de alumínio e cosméticos que apresentam uma variedade de metais em suas formulações são lançados nos esgotos domésticos durante o banho. Fluoreto de estanho (II) é um dos ingredientes comuns encontrados nas pastas de dentes. ATKINS e HAWLEY (1978) classificaram os produtos domésticos em 29 categorias e concluíram que 22 delas apresentavam pequenas concentrações de metais pesados em sua composição. Foi verificado ainda que resíduos gerados por hotéis e restaurantes, laboratórios, lava-jatos, mercearia e “*shopping centers*” não são normalmente considerados como resíduos industriais. Metais pesados como alumínio, chumbo e zinco aparecem em grande variedade de produtos e que conseqüentemente devem aparecer em quantidades relativamente altas nos esgotos domésticos. Estes fluentes também podem contribuir para o aumento de cromo nos sistemas de tratamento de água. Por exemplo, pelo simples uso de detergentes, nos quais os traços de cromo já foram detectados nas enzimas usadas nas formulações (FORSTNER e WITTMAN, 1983).

### 2.2.2 – Descargas Industriais

Metais pesados são amplamente usados em aplicações industriais tendo assim, influência marcante na composição dos resíduos sólidos. São encontrados como contaminantes de diversas plantas industriais, visto que os mesmos fazem parte dos processos. Verifica-se que a incidência em quantidades acima dos limites permissíveis pela lei, geram problemas sérios ao equilíbrio do meio ambiente e ao bem estar dos seres vivos. O setor industrial tem sido a principal fonte de geração e emissão destes poluentes na natureza, em níveis cada vez mais crescentes. A Tabela 2.2 apresenta uma lista dos principais pesados e sua ocorrência nos processos industriais de acordo com BRAILE e CAVALCANTI (1993).

Muitos metais pesados encontrados em efluentes industriais fazem parte, como matéria-prima, dos processos escolhidos de manufatura. No caso do cromo há um agravante, pois é encontrado em águas de lavagem.

Existe uma crescente preocupação com a poluição por metais pesados devido à sua toxicidade (BLANCO et al, 1999). Os metais, ao contrário dos poluentes orgânicos que na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados no meio ambiente, tendem a acumular na cadeia alimentar, ocasionando sérios problemas de saúde ao homem e aos animais (VOLESKY, 1994; MALIK, 2004).

Tabela 2.2 – Principais poluentes de despejos industriais (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

<b>Poluentes</b>	<b>Origem dos despejos</b>
Bário (acetato)	Mordente em tinturarias
Bário (cloreto)	Manufatura de tintas, operações de curtimento
Bário (fluoreto)	Tratamento de metais
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobalto	Tecnologia nuclear, pigmentos
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia
Chumbo (acetato)	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo
Chumbo (cloreto)	Fósforos, explosivos, mordentes

Chumbo (sulfato)	Pigmentos, baterias, litografia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Composto organo-mercuroso	Descargas de águas brancas em fábricas de papéis
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

---

Os metais pesados são poluentes tóxicos encontrados na água do mar, solos e mesmo efluentes tratados. Não são biodegradáveis, podendo apenas serem transformados de um estado químico para outro. Existe um crescente interesse no comportamento dos metais no ambiente, devido aos seus efeitos negativos. Sua utilização e dispersão, resultantes de atividades humanas e elevado grau de industrialização, como atividades metalúrgicas, siderúrgicas, de mineração e de urbanização, além de atividades agrícolas, têm aumentado bastante os teores de metais em ecossistemas aquáticos e terrestres. Esses elementos pesados, presentes em efluentes industriais, são carregados para rios que muitas vezes abastecem suprimentos de água potável. Os metais cromo, manganês, ferro, cobre, zinco, mercúrio, chumbo e cádmio estão amplamente distribuídos na superfície da Terra e são os metais de preocupação mais imediata, podendo causar sérios danos em seres humanos, pois quando absorvidos dificilmente serão eliminados (VIEIRA, 2007).

### 2.3 – Cromo

Foi descoberto em [1797](#) por [Louis Nicolas Vauquelin](#) no [mineral crocoíta](#) encontrado na [Rússia](#). O Cromo é um [elemento químico](#) de [símbolo](#) Cr, [número atômico](#) 24 (24 [prótons](#) e 24 [elétrons](#)) e [massa atômica](#) 52 u. [Sólido](#) em temperatura ambiente, é um [metal](#) encontrado no [grupo 6](#) (6B) da [Classificação Periódica dos Elementos](#), empregado especialmente na [metalurgia](#) em processos denominados [eletrodeposição](#). Alguns de seus [óxidos](#) e [cromatos](#) são usados como [corantes](#). O cromo é um [metal de transição](#), [duro](#), frágil, de coloração cinza semelhante ao [aço](#) e muito resistente à [corrosão](#). Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes, enquanto que os estados mais estáveis são +3 e +6. Também é possível obter-se compostos nos quais o cromo apresenta estados de oxidação mais baixos, porém são bastante raros ([www.winkipedia.com.br](http://www.winkipedia.com.br), acessado em 13/05/2009).

O cromo ocorre preferencialmente em rochas básicas e ultrabásicas, sendo sua concentração média na crosta terrestre de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (CHIFFOLEAU 1994). Encontrado em várias minérios na forma de óxidos e silicatos, apenas o mineral de minério cromita,  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ , tem sido explorado economicamente e somente no século XX o metal passou a ser utilizado industrialmente. As reservas mundiais conhecidas de cromita são de cerca de 6.000 milhões de toneladas (2.100 milhões de toneladas de cromo contido), sendo 70 % provenientes da África. A indústria metalúrgica é responsável pelo consumo de cerca de 76 % do cromo produzido, a de refratários consome 13 % e a indústria química 11 % (CHIFFOLEAU 1994).

No Brasil, 70 % da produção de cromita é de responsabilidade da Companhia de Ferro e Ligas da Bahia S/A (FERBASA), que utiliza métodos convencionais de separação gravimétrica. A cromita é utilizada pela indústria metalúrgica, para obtenção de ligas ferrocromo utilizadas na produção de aço inoxidável e ligas especiais; indústria de refratários, para produção de tijolos refratários, refinamento de ligas de metais não-ferrosos, fabricação de vidros, etc.; indústria química, para produção de catalisadores, inibidores de corrosão, pigmentos, etc.; indústria de fundição, utilizada como areia de fundição, principalmente quando a fundição necessita de condições físicas e químicas especiais; além de ser utilizada na fabricação de preservativos de madeiras e fertilizantes (LUZ e LINS 2005, CETESB, 2004).

### **2.3.1 O Cromo na atmosfera**

As emissões naturais de cromo para a atmosfera são de material particulado, isto é, aerossóis terrígenos ( $50 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ ) e vulcões ( $3,9 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ ), e são influenciadas pelas concentrações do elemento nos diferentes solos e rochas (NRIAGU e NIEBOR, 1988). As concentrações em poeiras vulcânicas podem ser superiores a  $500 \mu\text{g g}^{-1}$ . As emissões antrópicas ocorrem sob a forma sólida ou gasosa, e se devem a atividades industriais, principalmente processos metalúrgicos. Estes liberam cromo quase exclusivamente na forma de partículas e a emissão depende da tecnologia da produção empregada. Já a produção de cromo metálico não produz emissão do metal para atmosfera em quantidades suficientes para provocar problemas ambientais (CHIFFOLEAU 1994, NRIAGU e NIEBOR 1988, BOSCO 2007).

A atmosfera é o principal meio de transporte de cromo a longas distâncias e um aumento significativo na entrada das formas biodisponíveis do metal é um perigo potencial

aos diferentes ecossistemas (NRIAGU e NIEBOR, 1988). Os fatores meteorológicos, como deposições seca e úmida e velocidade dos ventos, juntamente com a proximidade das fontes, a frequência das emissões, entre outros, também influenciam a distribuição do cromo na atmosfera (CHIFFOLEAU 1994).

Em áreas distantes de centros urbanos, a concentração de cromo na atmosfera é, em média, de  $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ , bastante inferior as concentrações encontradas em áreas urbanas, como por exemplo, no Rio de Janeiro, que é de  $22 \text{ ng m}^{-3}$  (NRIAGU e NIEBOR, 1988). A concentração de cromo na atmosfera em áreas urbanas varia de acordo com o tipo de indústria presente, sendo que qualquer fábrica envolvida na produção ou uso de compostos químicos e ligas que contêm cromo é um emissor potencial deste metal para o meio ambiente. O tamanho da partícula é o principal fator que influencia seu transporte por via aérea e a extensão com que as partículas penetram no sistema respiratório humano. A concentração de cromo em água de chuva varia de acordo com fatores atmosféricos, como o tipo de evento e sua intensidade, porém, em geral, a deposição total do metal em áreas urbanas é superior a  $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  (NRIAGU e NIEBOR, 1988, BOSCO 2007).

### **2.3.2. O Cromo no solo**

Nos solos, os níveis de cromo são da ordem de  $80\text{-}200 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , podendo chegar a  $1500 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . Os solos que apresentam maiores teores de cromo, até  $3000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , costumam ser aqueles derivados de basalto e de rochas serpentinizadas (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

Embora termodinamicamente estável num sistema em equilíbrio com o ar atmosférico, o Cr(VI), no solo, é rapidamente reduzido, lixiviado por córregos ou água subterrânea, ou retirado pelas plantas, voltando ao solo na forma reduzida. O Cr(III), por sua vez, apresenta solubilidade e reatividade baixas e somente será oxidado a Cr(VI) em circunstâncias ambientais específicas. Devido ao fato de ocorrer como um ânion solúvel, a forma hexavalente pode penetrar nas membranas celulares, enquanto que a forma trivalente é insolúvel as membranas biológicas (CONCEIÇÃO et al. 2007, NRIAGU e NIEBOR, 1988).

### **2.3.3 O Cromo em sedimentos**

Nos sedimentos, o metal ocorre na concentração de  $60 \text{ a } 100 \text{ mg g}^{-1}$ , concentrações similares aos das rochas crustais, o que demonstra o caráter litogênico do elemento (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

As zonas anóxicas, os ambientes sedimentares e os ambientes estuarinos, diferem do oceano por serem ambientes redutores e com elevada concentração de material particulado. Nesses casos, o Cr(III) se mantém por longos períodos de tempo devido a lenta cinética de oxidação, pela ausência de catalisador adequado, e a proteção à oxidação, devido a formação de complexos com ligantes orgânicos (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

#### **2.3.4 O Cromo nos oceanos**

O mar constitui um ambiente oxidante com baixo conteúdo de material particulado suspenso, com exceção às zonas de anoxia e os ambientes sedimentares subjacentes à coluna d'água (NRIAGU e NIEBOR, 1988). Em águas naturais, o cromo ocorre somente nos estados +3 e +6, que são os estados estáveis em meio aquoso aeróbio (LEE et al. 1995). As concentrações de cromo dissolvido são baixas, 150 ng L<sup>-1</sup> na superfície oceânica, devido à absorção de parte do ânion pelo plâncton, e chega até 350 ng L<sup>-1</sup> em águas profundas do oceano Pacífico. Nos mares e nas zonas litorâneas, as concentrações do metal dissolvido são similares. Em águas fluviais, a concentração também é baixa, porém pode-se encontrar teores significativamente maiores de cromo nas partículas em suspensão, nos sedimentos e regiões estuarinas (CHIFFOLEAU 1994).

A entrada de cromo nos oceanos através da atmosfera ocorre na forma de material particulado terrígeno (derivado da erosão de rochas) com concentrações de cromo de 2 a 5 vezes as concentrações da média crustal. Entretanto, a principal entrada do metal se dá em associação a materiais particulados provenientes dos rios, cerca de 4x10<sup>10</sup> mol ano<sup>-1</sup>. Este material particulado é rapidamente sedimentado. Já a entrada que se deve ao metal dissolvido nos rios estima-se ser em torno de 1 a 8x10<sup>8</sup> mol ano<sup>-1</sup>, e parte deste cromo dissolvido é perdido durante sua passagem através de ambientes costeiros. O restante é perdido por meio da incorporação ao material biológico (esqueletos silicáticos) e por adsorção em particulado sedimentado. O cromo também é adsorvido em óxidos de ferro recentemente formados próximos a zonas hidrotermais.

A sua remobilização pode ocorrer por meio de reações oxidativas, catalisadas por dióxido de manganês, presente em grandes concentrações na superfície de sedimentos. Essas reações solubilizam o Cr(III) convertendo-o à forma hexavalente. Essa remobilização pode ocorrer também por reações orgânicas de complexação que podem solubilizar o cromo trivalente. O cromo pode ser reduzido a cromo trivalente em áreas redutoras, como zonas com pouco oxigênio e bacias anóxicas (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

O plâncton incorpora pequena parte do cromo na superfície da coluna d'água, mas não o concentra em quantidade significativa, menos de 1 ppm, assim como os invertebrados e os peixes. O cromo apresenta pouca utilidade bioquímica para a maioria dos organismos marinhos, o que determina a pequena participação destes organismos no ciclo biogeoquímico do elemento, ao contrário do que acontece com muitos outros metais de transição. De qualquer forma, a incorporação do cromo pelos organismos vivos acarreta uma diminuição da sua concentração na superfície. Com a morte desses organismos, ocorre a sedimentação do material e a mineralização com liberação do metal (CHIFFOLEAU, 1994; NRIAGU e NIEBOER, 1988; BOSCO, 2007).

### **2.3.5 O Cromo em águas subterrâneas**

A contaminação de águas subterrâneas é um dos maiores problemas em áreas industriais, principalmente em locais com grande número de indústrias nos segmentos de galvanoplastia/eletrodeposição, tratamento de madeira, curtumes, fertilizantes, mineração e operações de moagem. A mobilidade do cromo em água subterrânea depende da sua solubilidade, da tendência a ser adsorvido pelo solo ou materiais aquíferos, da química da água subterrânea, além das características do solo ou do material aquífero em contato com a água. Em areia, cascalho e rochas fraturadas, a contaminação da água subterrânea pode atingir áreas extensas devido à velocidade da água subterrânea nesses materiais, que é de 0,1 a 5 metros por dia. Em materiais argilosos, porém, essa velocidade cai para alguns centímetros por ano. Nesses locais, a contaminação se dá próximo da fonte poluidora. O padrão de potabilidade é estabelecido em relação ao cromo total presente na água, devido aos efeitos tóxicos do Cr(VI) e à possibilidade de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) (FENDORF, 1995).

No estado de São Paulo, 72 % dos municípios são total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas (CETESB, 2004). Dos poços tubulares monitorados pela Cetesb no período de 2001 a 2003, 11 % apresentaram contaminação por cromo, dos quais 22 % captam água no Sistema Aquífero Bauru, uma das principais fontes de exploração de água subterrânea do estado de São Paulo. Há a possibilidade de o cromo ter origem natural, associado aos sedimentos da formação Adamantina, porém nas duas regiões onde têm sido encontrados teores elevados de cromo total ocorre, há décadas, a disposição no solo de resíduos sólidos da indústria de curtume.

No município de Alfredo Marcondes (Aqüíferos Adamantina e Santo Anastácio), a concentração máxima de cromo total encontrada foi de 0,12 mg L<sup>-1</sup> e, em Flórida Paulista (Aqüífero Adamantina), a concentração chegou a 0,17 mg L<sup>-1</sup> (CETESB, 2004).

Há referências na literatura de concentrações muito altas de cromo em água subterrânea como, por exemplo, em Long Island, Nova Iorque, onde foram encontradas concentrações de cromo hexavalente em água subterrânea da ordem de 40 mg L<sup>-1</sup> em local que foi contaminado pelo descarte de indústria de galvanoplastia entre os anos de 1941 e 1949. São conhecidos casos de contaminação de água subterrânea também no Colorado, onde a concentração de cromo em lagoas de rejeitos era de 8,8 mg L<sup>-1</sup>, em 1977, e em Michigan, onde foram encontradas concentrações acima de 14 mg L<sup>-1</sup> de cromo, predominantemente Cr(VI) (NRIAGU e NIEBOR, 1988; BOSCO, 2007).

### 2.3.6 – Informações gerais sobre o cromo

O cromo é empregado principalmente em [metalurgia](#) para aumentar a resistência à [corrosão](#) e dar um acabamento brilhante.

- [Em ligas metálicas: o aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 8% de cromo.](#)
- [Em processos de cromagem: depósito sobre uma peça de uma capa protetora de cromo através da eletrodeposição. Também é utilizado na produção de alumínio anodizado.](#)
- Seus [cromatos](#) e [óxidos](#) são empregados em [corantes](#) e [pinturas](#). Em geral, seus [sais](#) são empregados, devido às suas cores variadas, como [mordentes](#) (substância agregada ao tingimento com a função específica de manter a durabilidade da cor, resistindo mais às lavagens e exposição ao sol. Pode ser vegetal como o tanino ou mineral como o alúmen).
- O [dicromato](#) de [potássio](#) (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) é um [reativo químico](#) usado para a limpeza de materiais de [vidro](#) de [laboratório](#) e em [análises volumétricas](#).
- Muito comum o uso do cromo e de alguns de seus [óxidos](#) como [catalisadores](#), por exemplo, na síntese do [amoníaco](#) (NH<sub>3</sub>).
- O [mineral cromita](#) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>FeO) é empregado em moldes para a fabricação de ladrilhos, geralmente [materiais refratários](#). Entretanto, uma grande parte de cromita é empregada para obter o cromo ou em [ligas metálicas](#).

- Na etapa de curtimento do [couro](#) é comum empregar o denominado "curtido ao cromo", sendo este o produto de maior consumo na curtição de couros e peles, consistindo principalmente no hidróxido [sulfato](#) de cromo(III)  $(\text{Cr})(\text{OH})(\text{SO}_4)$ .
- Na preservação da madeira, com o intuito de aumentar a durabilidade da mesma em processos industriais, costuma-se utilizar substâncias químicas que se fixam à madeira, protegendo-a. Entre estas substâncias, a usada para proteger a madeira é o óxido de cromo(VI)  $(\text{CrO}_3)$ .
- O Corindon (mineral à base de óxido de alumínio) pode se transformar em rubi a partir da substituição de alguns íons de [alumínio](#) por íons de cromo. O rubi pode ser empregado como, por exemplo, em [lasers](#).
- O [dióxido](#) de cromo  $(\text{CrO}_2)$  é usado para a produção de cintas magnéticas empregadas em fitas cassetes, produzindo melhores resultados que aquelas com óxido de [ferro](#)  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  devido a sua maior [coercitividade](#). (<http://www.wikipedia.com.br/> acessado em 13/05/2009).

Como mencionado anteriormente, em águas naturais o cromo ocorre nos estados de oxidação +3 e +6, sendo a forma hexavalente facilmente transportada e a trivalente imóvel em  $\text{pH} > 5,5$  (FAGHIHIAN e BOWMAN, 2005). Quando lançado em corpos d'água, o Cr(III) pode ser convertido a Cr(VI) dependendo das características do corpo receptor, além disso, a conversão do cromo trivalente a cromo hexavalente e vice-versa, pode ocorrer naturalmente no meio ambiente, ainda que predomine a espécie trivalente (JORDÃO et al., 1999). Em regiões anóxicas, a espécie de cromo presente é a trivalente dissolvida, em águas oceânicas bem oxigenadas, a espécie hexavalente é favorecida (CHIFFOLEAU, 1994).

Em valores de  $\text{pH}$  7, fisiológico, ou maior, o  $\text{CrO}_4^{2-}$  é menos reativo, porém em solução ácida, na presença de doadores de elétrons, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e moléculas orgânicas com grupos oxidantes, como alcanos, alcenos, alcoóis, aldeídos, etc., ele é instável. Em valores de  $\text{pH}$  acima de 4, o íon hidratado Cr(III) não ocorre. Em  $\text{pH}$  5 e 6, a espécie predominante é  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ , se não estiverem presentes na solução agentes quelantes. Em torno de  $\text{pH}$  7, predomina a espécie  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ , e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  em  $\text{pH}$  igual ou superior a 8. O Cr(V), derivado do ânion  $\text{CrO}_4^{3-}$ , da origem a poucos compostos estáveis. Os ânions  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{3-}$  podem se comportar como ligantes para íons de metais como, por exemplo, para o Cu(III), Ni(II), Fe(III) ou Cr(III). O Cr(II) é um forte agente redutor e pode ser rapidamente oxidado a Cr(III) pela água, sendo estável em solução aquosa apenas em condições anaeróbicas estritas

e, mesmo nesse caso, ele se decompõe lentamente com liberação de gás hidrogênio (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

O cromo hexavalente, que ocorre somente coordenado ao oxigênio, é fortemente oxidante. Suas espécies são o íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ); o ácido crômico, que é muito solúvel em água, dando origem ao íon cromato em solução básica, e a várias espécies de acordo com a concentração e pH, em solução ácida; o  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (dioxiclreto de cromo VI); o monohidrogênio cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) que, ao contrário do ácido crômico, é um ácido fraco, predomina em pH de 1 a 6, enquanto que o  $\text{CrO}_4^{2-}$  predomina em pH superior a 6. Em concentrações superiores a  $10^{-2}$  M, o íon  $\text{HCrO}_4^-$  dimeriza formando o íon dicromato, segundo a equação abaixo:



Espécies de Cr(III) são bastante estáveis, apresentando uma velocidade de deslocamento do ligante bastante lenta, de horas a dias, em temperatura ambiente. Porém, em temperatura em torno de 37 °C, as reações aumentam por um fator de 4 a 5 vezes e, na presença de catalisadores adequados, reações com Cr(III) podem ocorrer em meio fisiológico. Em pH 4, aproximadamente metade dos íons hidratados de Cr(III) ocorrem como complexo monohidróxido,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

As características de especiação do cromo em água subterrânea exercem forte influência sobre a concentração e a mobilidade do metal. A especiação do cromo em água subterrânea é dominada pelas condições de pE e pH.

As relações de equilíbrio entre as espécies aquosas principais do cromo estão indicadas no diagrama Eh-pH (Figura 2.1) a temperatura ambiente.

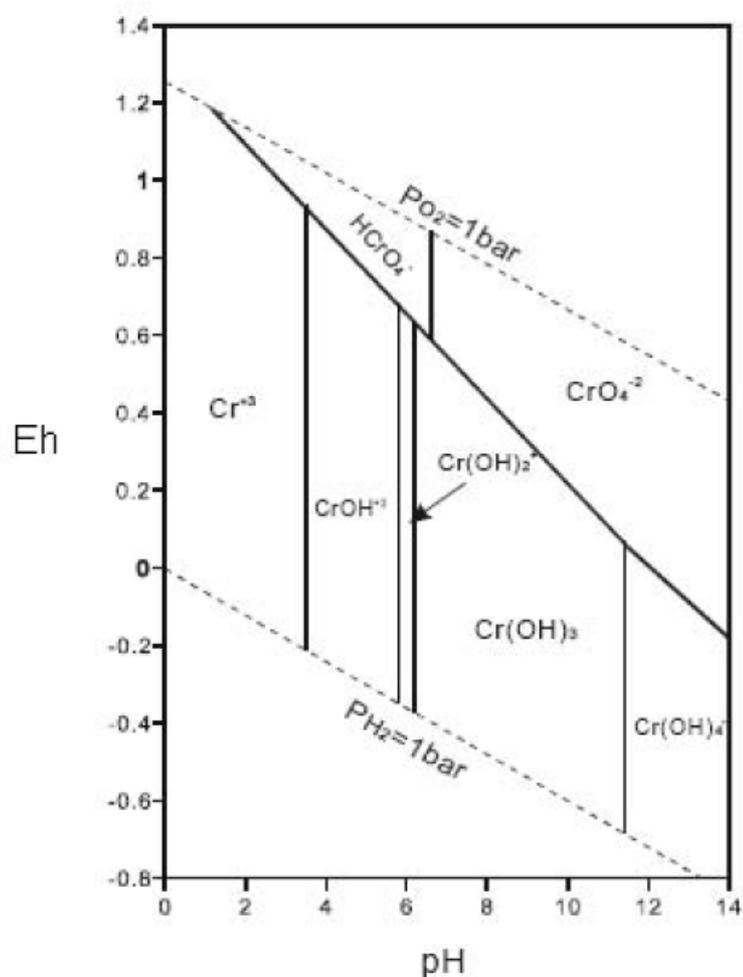


Figura 2.1. Diagrama Eh-pH para o sistema Cr-H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente (AHMAD, 2004).

A espécie trivalente ocorre em amplo intervalo de Eh-pH, em especial, a baixos valores de pH. A predominância da espécie hexavalente na forma CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em pH alcalino demonstra a possibilidade de conversão do Cr(III) a Cr(VI) em condições mais básicas (AHMAD, 2004).

Em água subterrânea, o oxigênio é consumido por reações hidroquímicas e bioquímicas de oxidação na presença de matéria orgânica. Em águas pouco profundas, esse oxigênio é continuamente repostado pela atmosfera. Em águas profundas, não há reposição de oxigênio, e o ambiente se torna redutor. Nos valores de pH entre 6 e 8, típicos de águas subterrâneas, em meio oxidante, a espécie de cromo predominante é CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Em valores de pH inferiores, predominam CrOH<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, e em valores de pH mais alcalinos, predominam Cr(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup> e Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. O Cr(III) apresenta baixa solubilidade e, por isso, não é transportado por longas distâncias em água subterrânea, porém pode ser convertido a Cr(VI), mais solúvel,

se as condições redox do local se alterarem de redutoras para oxidantes. Por outro lado, cromato e dicromato são rapidamente reduzidos a Cr(III) em condições ácidas ou na presença de compostos orgânicos (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

## **2.4 – Métodos de tratamento para a remoção de cromo**

Os métodos mais convencionais de tratamentos de resíduo contendo cromo são os de oxidação, redução, neutralização, precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação. Estudos têm sido desenvolvidos utilizando adsorção, osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração, biossorção e bio-redução enzimática. (COSSICH, 2000).

Nos tratamentos convencionais, a precipitação química é a técnica mais comum para a remoção de metais pesados de efluentes. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo hexavalente devem ser compostos por duas etapas. Uma primeira etapa envolvendo a redução para cromo trivalente seguida por precipitação posterior na forma de hidróxido (Nriagu, 1998). A redução pode também ser feita pela adição de dióxido de enxofre ou sulfito (MARK e OTHMER, 1997).

### **2.4.1 - Troca iônica**

Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O uso mais difundido deste processo está no abrandamento de águas domésticas, onde os íons de sódio provenientes de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, reduzindo sua dureza. Para a redução dos sólidos totais dissolvidos, tanto resinas trocadoras catiônicas, quanto aniônicas podem ser utilizadas. O efluente inicialmente passa através de um trocador catiônico, no qual os íons positivamente carregados são substituídos por íons hidrogênio. A partir daí, o efluente passa então por um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons hidróxido. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água. Geralmente são colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido pela sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção da resina é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuários e então regenerada. As resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com

ácidos fortes, como ácidos sulfúricos e hidrolóricos. Hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (ROCCA, 1993).

SHI et al. (2009), utilizaram as resinas d troca iônica D301, D314 e D354 para a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas. Os resultados experimentais obtidos para várias concentrações a ( $27\pm 1$  °C) mostraram que o padrão de adsorção nas resinas seguiu a isoterma de Langmuir

#### **2.4.2 – Ultrafiltração**

São sistemas que utilizam membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvido. Diferem dos sistemas de osmose reversa por trabalharem com pressões baixas, geralmente na faixa de 1034 Pa. A ultrafiltração é muito utilizada para remoção de materiais coloidais e moléculas grandes com peso molecular em torno de 5000. São muito utilizados também na remoção de óleos de soluções aquosas, remoção da turbidez e de colóides coloridos (ROCCA, 1993).

#### **2.4.3 - Osmose inversa**

É um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. Este processo tem a vantagem de remover orgânicos dissolvidos que são pouco seletivos para a remoção por outras técnicas. A principal desvantagem está no alto custo e nas limitações para o tratamento de efluentes domésticos. Os componentes básicos de uma unidade de osmose reversa são: a membrana, o suporte para a membrana, um reservatório e um compressor. Geralmente utiliza-se acetato celulósico e nylon como membranas. Dentre as configurações existentes para o suporte de membranas, o mais usual é aquele em forma de espiral. O processo pode ser operado tanto em paralelo, fornecendo uma capacidade hidráulica adequada, como em série, obtendo assim os efeitos desejáveis de desmineralização (ROCCA, 1993).

#### **2.4.4 – Eletrodialise**

Em processos de eletrodialise, os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, que por sua vez, causa a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e a migração dos ânions para o eletrodo positivo. Por causa dos espaços alternados entre as membranas permeáveis catiônicas e aniônicas, células de sais diluídos e concentrados são formadas. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. A remoção de sólidos dissolvidos depende de fatores, tais como: temperatura do efluente; quantidade de corrente elétrica; tipo e quantidade de íons; seletividade das membranas; taxa de fluxo do efluente; número e configuração dos estágios de operação (ROCCA, 1993):

Este processo pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua, podendo também ser arranjado de forma paralela ou em série. Pode ocorrer precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana e pode ocorrer também a obstrução dos poros da membrana devido a materiais orgânicos residuais. Para reduzir o entupimento das membranas, pode-se recorrer a um pré-tratamento das membranas com carvão ativado, precedido por uma precipitação química e filtração.

#### **2.4.5 - Adsorção em carvão**

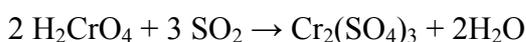
É um tratamento muito usado para remover compostos orgânicos refratários, bem como compostos inorgânicos, tais como sulfitos, nitrogênio e metais pesados. Altas concentrações de sólidos suspensos na entrada podem formar depósitos nos grânulos de carbono, resultando em uma perda de pressão, formação e bloqueio de canais e perda na capacidade de adsorção. Este tipo de processo é sensível à taxa de fluxo e à temperatura (ROCCA, 1993).

#### **2.4.6 – Precipitação química**

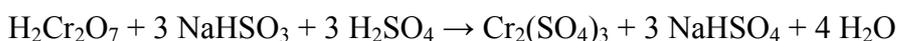
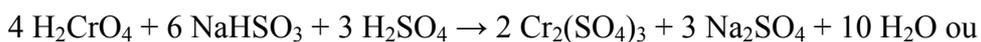
A precipitação de metais ocorre pela formação de hidróxidos metálicos, devendo ser verificada a curva de solubilidade dos metais (pH em função da solubilidade). A maior dificuldade é a precipitação concomitante de diversos metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Deve-se observar também se as concentrações mínimas obtidas pelo tratamento quando a precipitação ocorre

em um pH comum a diversos metais são inferiores aos limites estabelecidos para lançamento nos corpos receptores ou na rede coletora.

O cromo na forma hexavalente é solúvel em pH ácido ou alcalino. Para que ocorra a sua remoção é necessário que o mesmo seja reduzido para a forma de cromo trivalente e precipitado como hidróxido. No caso do íon cromato o Cr (VI) é reduzido para o estado de oxidação (III) pela ação do dióxido de enxofre ou compostos derivados (bissulfitos). A redução do cromo ocorre em pH ácido, inferior a 2,5. A velocidade da reação diminui rapidamente se o pH for superior a 3,5, estando as reações apresentadas a seguir:



As reações de redução com a utilização de bissulfito são apresentadas a seguir:



Pelas reações apresentadas 3 g de bissulfito de sódio podem reduzir 1 g de cromo hexavalente. Deve-se considerar o consumo de bissulfito devido à presença de compostos orgânicos oriundos dos banhos da galvanoplastia, o que na prática pode aumentar em até 15 % o consumo de bissulfito. (GIORDANO, 1999)

FRANCO, DA SILVA e JARDIM (2009) estudaram a redução do cromo hexavalente em solos e efluentes utilizando Ferro sobre operações batelada e semi-batelada. Os resultados indicaram que a utilização do ferro metálico apresenta um futuro promissor.

#### **2.4.7 – Redução de cromo hexavalente usando H<sub>2</sub> como redutor**

Depois de pesquisar as melhores técnicas empregadas internacionalmente para a redução do cromo hexavalente e constatar que a literatura científica e experimental sobre a matéria ainda é escassa, a Cromatura Rhodense decidiu investir em um novo método, utilizando um dos redutores mais simples, o hidrogênio. O mecanismo aplicado pela empresa consiste na utilização de um composto gasoso à base de hidrogênio e um gás, quase inerte,

para reduzir o cromo hexavalente em cromo trivalente, este não-tóxico. Inicialmente foram realizados testes em laboratório, utilizando diversos compostos com concentrações diferentes. Em seguida, o composto foi testado em um pequeno espaço de terreno que simulava as mesmas características do local contaminado e, finalmente, foram efetuados os últimos testes in situ. A fase final da pesquisa, que durou vários meses, evidenciou uma redução superior a 90% do cromo hexavalente e que, além do cromo trivalente, a reação gera exclusivamente água, inócua para o terreno. O sucesso foi comprovado por instituições públicas e privadas, e estudado por expoentes do mundo universitário italiano.

Com base nos resultados obtidos, a empresa concluiu que outra vantagem do método com o hidrogênio foi a significativa redução de custos para o tratamento do cromo hexavalente. Obviamente, o capital necessário depende das características geológicas do terreno, de sua dimensão e dos níveis de concentração de cromo, entre outros fatores. A empresa sustenta que a nova técnica requer muito menos infraestrutura e, portanto, será muito mais econômica do que os métodos tradicionais.

Em pouco tempo, a notícia dos resultados conquistados pela Cromatura Rhodense entusiasmou outras empresas e entidades que enfrentam um problema análogo. A província de Milão, por exemplo, apresentou a nova tecnologia, chamada de Soilution, durante a última edição do Consoil, um dos eventos internacionais mais importantes contra a poluição. Provavelmente, a técnica desenvolvida inicialmente para um uso local, em breve poderá ser explorada em escala comercial (Texto reproduzido da Revista Química e Derivados Edição nº 486 - Junho de 2009 <http://www.quimica.com.br>.)

#### **2.4.8 – Eletrocoagulação**

Consiste na passagem da corrente elétrica pelo efluente em escoamento pela calha eletrolítica, sendo responsável por diversas reações que ocorrem no meio: a oxidação dos compostos; a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos, com a consequente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução e a desestabilização das partículas coloidais. A separação das fases sólida (escuma) e líquida (efluente tratado) ocorre na própria calha. O arraste para a superfície, dos coágulos e flocos formados, devido à adsorção desses ao hidrogênio gerado por eletrólise faz com que a fase tratada seja escoada pela parte inferior da calha. A separação de fases pode ser melhorada por sedimentação posterior, por ocasião da dessorção do hidrogênio (GIORDANO, 1999).

ZONGO et al. (2008) estudaram a remoção de cromo hexavalente de efluentes industriais por eletrocoagulação comparando eletrodos de alumínio e de ferro.

Os processos descritos representam os tipos de tratamento para remoção de metais pesados mais comuns no tratamento de efluentes industriais. A principal desvantagem destes processos está no alto custo de instalação e operação, não justificando os resultados parcialmente eficientes que vem apresentando.

Diante disso, muitos estudos sobre o uso de processo de adsorção em biomateriais como fonte alternativa de tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados tem sido administrados com bons resultados, com a vantagem ainda de combinar um custo menor com uma boa eficiência de remoção e também por mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (COSTA et. al., 1995). O processo pelo qual os microrganismos interagem com metais menos tóxicos habilita sua remoção/e recuperação são bioacumulação, biosorção e redução enzimática (SRINATH et al., 2002).

#### **2.4.9 – Biossorção**

Desde a década de 80 que a capacidade de alguns microrganismos concentrarem grandes quantidades de metais pesados, a partir de soluções aquosas, tem sido explorada no sentido de se desenvolver sistemas de tratamento de águas residuais (ROSS, 1989).

Segundo COSTA (2002) aplica-se o termo bioadsorção e não o de biossorção visto que se trata de pesquisa com organismos mortos (algas e fungos, por exemplo) visando-se determinar suas habilidades em agregar metais, sendo que o termo sorção significa o fenômeno simultâneo de adsorção e absorção; este último peculiar aos organismos vivos (transporte ativo).

A bioadsorção é a primeira etapa do processo de acumulação de metais, evolve a adsorção do metal junto à parede celular e é um processo independente do metabolismo. VOLESKY (1998) definiu o processo de biossorção empregados de duas formas:

- Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas;
- Bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

O processo de remoção e recuperação de metais pelo uso de materiais bioadsorventes é fundamentalmente um processo de contato sólido-líquido, com ciclos de captura de espécies metálicas e ciclos de dessorção destas espécies.

Legislações ambientais restritivas, problemas ecológicos e custo elevado de técnicas tradicionais estimularam o desenvolvimento de tecnologias mais competitivas e econômicas, além de métodos de produção mais limpos (DA COSTA e DE FRANÇA, 1997; MALIK, 2004; SEKHAR et al., 2004). A utilização de biomateriais é um método alternativo com maior potencial quando comparado às técnicas convencionais (GONG et al., 2005), ocorrendo um grande interesse em materiais biológicos na bioadsorção de íons metálicos para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente, limpa e barata, principalmente para o tratamento de rejeitos líquidos com baixa concentração de metal (SAEED, IQBAL & AKHTAR, 2005). A técnica de bioadsorção possui vantagens de apresentar baixos custos operacionais, redução do volume de lodo químico e/ou biológico a ser eliminado, elevada eficiência na destoxificação de efluentes contendo baixos teores de poluentes, boa seletividade em relação aos metais pesados – mesmo em presença de outros íons, como metais alcalinos e metais alcalino terrosos, além de ser rápida e apropriada para extração de metais de volumes grandes de água, com baixas concentrações de metais. O baixo custo deve-se à possibilidade do uso de biomassas naturais abundantes, econômicas, vivas ou inativadas, como algas marinhas ou rejeitos industriais de fermentação, cujas propriedades de superfície capacitam para adsorver diferentes poluentes de soluções. Os bioadsorventes podem ser regenerados e reusados várias vezes, permitindo o aproveitamento do metal (DA COSTA e DE FRANÇA, 1996b; KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; ESPOSITO et al., 2001; VALDMAN et al., 2001; GÖKSUNGUR et al., 2005). O método de biossorção possui um desempenho comparável ao de troca-iônica, atingindo qualidades de efluentes com concentrações baixas de metais ( $\mu\text{g/L}$ ), entretanto ainda necessita de melhor aprimoramento (VOLESKY, 2001).

O processo de biossorção permite retirar quantidades relativamente altas de íons metais pesados através de biossorção passiva por biomassa viva ou inativada e bioacumulação, por células vivas, dependente do metabolismo da célula.

A existência de uma ampla variedade de biomassa com afinidade por metais pesados permite o uso da biomassa de baixo custo no controle da poluição e recuperação de ecossistemas aquáticos degradados (ADERHOLD et al., 1996; SINGH et al., 2000). Biomateriais apropriados devem ser baratos, seletivos e com elevada capacidade de ligação por metais (ADERHOLD et al., 1996; UCUN et al., 2003). Entretanto, a produção de biomassa em larga escala pode ser dispendiosa, sendo vantajosa a utilização de biomassa residual de atividades industriais. (VALDMAN et al., 2001). Para o processo pode-se utilizar

vários materiais, como fungos, algas, bactérias, resíduos agrícolas, rejeitos de florestas, caseína, polpa de beterraba, resíduos de indústria de suco (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; SENTHILKUMAAR et al., 2000). Indústrias fermentativas produzem biomassa microbiana com boa afinidade por metais (ex: Pb, Cd, Cr, Zn) que podem ser úteis para purificação de efluentes contaminados (FOUREST et al., 1994). Diferente das resinas de troca-iônica, a maioria dos bioadsorventes possui diferentes sítios funcionais para ligação íon-metal: carboxila, imidazol, sulfidril, amino, fosfato, sulfato, tio-éter, fenol, carboxila e hidroxila, entre outros (ADERHOLD et al., 1996). Os metais podem ser incorporados por organismos biológicos, através de difusão passiva - quando duas soluções que apresentam concentrações diferentes de soluto encontram-se separadas por membrana idêntica à membrana plasmática - ou ativa - quando os íons inorgânicos não podem penetrar na membrana (ex:  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), chamado potencial transmembrana, sendo que os dois processos dependem da espécie iônica e ocorrem devido à ausência de especificidade de transporte celular (da Costa et al., 1996).

Segundo VOLESKY (1990; 2001) e SENTHILKUMAAR et al (2000), o processo de biossorção, em microorganismos e algas pode ocorrer via complexação, coordenação, quelatação de metais, troca-iônica, adsorção e microprecipitação inorgânica. Conforme DÖNMEZ et al. (1999) e AKSU (2001), o processo de bioadsorção envolve uma combinação de transporte ativo e passivo iniciando com a difusão do íon metal para a superfície do bioadsorvente. Em seguida ocorre a ligação do íon nos sítios de ligação. Esta etapa envolve diferentes processos passivos de acúmulo, podendo incluir: bioadsorção química por complexação, coordenação, quelatação de metais, troca-iônica; além de adsorção e microprecipitação inorgânica.

Após o processo de bioadsorção ocorre um outro mecanismo de ligação do metal, mais lenta e irreversível - mais fortes do que o processo passivo, podendo ser devida a diferentes reações, como: ligação covalente, precipitação na superfície, reações redox, cristalização na superfície ou, mais comum, difusão no interior da célula e ligação a proteínas e outros sítios intracelulares, sendo que, conforme KRATOCHVIL e VOLESKY (1998), na bioadsorção predomina a troca-iônica. Em biomassas de fungo e alga, foi observado que a mesma quantidade de metal retirado equivalia a quantidades de metais leves liberados no meio ambiente (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Estudos do processo de biossorção em algas marinhas envolvendo a influência do pH, temperatura e dessorção do Cr(VI) foram realizados como por exemplo por AMORIM et

al., 2002; COSSICH, 2000; HAYASHI, 2001; HAYASHI et al., 2001; DA SILVA et al., 2000; GASPAR, 2003; PULZ, 2001; CHEN et al., 2005; CARVALHO et al., 2006; MEHTA e GAUR, 2005; VANNELA e VERMA, 2006; JÁCOME-PILCO, 2009 e DENG et al., 2009)

#### **2.4.10 - Redução biológica (Bioedução)**

A bioedução do Cr(VI) é considerada uma nova alternativa de remediação para solos e efluentes contaminados com cromo (VI). Muitas espécies de bactérias podem usar o Cr(VI) como um aceptor de elétrons em seu processo respiratório e transformá-lo em compostos menos solúveis e tóxicos como o Cr(III) (LOVELY e PHILLIPS, 1994; SHEN et al., 1996; WANG e SHEN, 1995). Estudos mais recentes têm mostrado que certas espécies de bactérias e fungos são capazes de transformar o cromo hexavalente, Cr(VI), na forma trivalente com menor toxicidade e mobilidade, Cr(III) (ALAM, 2004; CAMARGO et al., 2005; PAL e PAUL, 2005; ELANGO VAN et al, 2009; SHUKLA e RAÍ, 2006; MORALES-et al., 2008; WANI et al., 2007, PAZOUKI et al., 2007; HOSSAIN et al., 2005; BADAR et al., 2000; DERMOU et al., 2005, 2007)

As bactérias podem proteger elas mesmas de substâncias tóxicas no ambiente pela transformação dos compostos tóxicos por oxidação, redução ou metilação em formas precipitadas menos voláteis e menos tóxicas.

Acredita-se que a redução enzimática de Cr(VI) em Cr(III) é um dos mecanismos de defesa empregados pelos microrganismos que vivem em ambientes contaminados com Cr(VI). A forma reduzida Cr(III) pode precipitar como hidróxido de cromo na faixa de pH neutro (CHIRWA e WANG,1997). A maioria dos estudos em redução biológica de Cr(VI) foram conduzidas em reatores bateladas (frascos) usando principalmente culturas puras. Por exemplo, WANG e XIAO (1995) estudaram alguns fatores afetando a redução do cromo hexavalente em culturas puras de bactérias em frascos, WANG e SHEN (1997) estudaram a cinética da redução do Cr(VI) em culturas bacterianas puras. SHAKOORI et al. (2000) isolaram uma bactéria gram-positiva resistente a dicromato de efluentes de curtumes e usaram como reatores bateladas. FEIN et al. (2002) usaram culturas de bactérias puras para estudar a redução não-metabólica de Cr(VI) por bactérias sob condições de ausência de nutrientes. SRINATH et al. (2002) estudaram a biosorção e bioacumulação de Cr(VI) por culturas puras de bactérias resistentes ao cromato. MEGHARAJ et al. (2003) estudaram a redução do cromo

hexavalente em frascos, por culturas puras de bactérias isoladas de solos contaminados com resíduos de curtumes.

Em uma cultura mista, o produto metabólico pode ser degradado por outra espécie e o ataque de outros microrganismos pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um microrganismo capaz de degradar o composto de interesse totalmente (KATAOKA, 2001). Deste modo, estudos realizados com cultura mista possuem vantagens sobre estudos realizados com cultura pura. A primeira e mais importante é que a capacidade biodegradativa de uma comunidade é muito maior quantitativa e qualitativamente. Segundo, a resistência da comunidade às substâncias tóxicas pode ser muito maior porque há uma maior probabilidade de que um organismo que possa detoxificá-las esteja presente, e finalmente, o fato de que a mineralização de compostos xenobióticos algumas vezes requer a união da atividade de múltiplas enzimas (GRADY, 1985).

#### **2.4.11 - Comparação entre os métodos**

A tecnologia atual mais comumente usada para o tratamento de metais pesados nos efluentes é a precipitação química. Tratamento químico convencional envolve redução de Cr(VI) a Cr(III) por um agente redutor sobre baixos valores de pH e subseqüentes ajustes do pH da solução a valores próximos ao neutro para precipitar Cr(III) como hidróxidos WANG e SHEN (1997). Porém, este método não é completamente satisfatório por causa da grande quantidade de produtos residuais secundários devido aos vários reagentes usados nos processos mencionados. Com o aparecimento de regulamentos ambientais mais estritos, há necessidade de técnicas suplementares para satisfazer a legislação, principalmente quando a concentração do íon metal é muito baixa (ppm). (VIEIRA, 2007)

O tratamento biológico possui grande interesse por causa do seu baixo impacto no ambiente ao contrário dos tratamentos químicos. Normalmente, o tratamento biológico é menos dispendioso, baseando-se na ação metabólica de microrganismos, especialmente bactérias, que estabilizam o material orgânico biodegradável em reatores compactos e com ambiente controlado. No ambiente aeróbio são utilizados equipamentos eletro-mecânicos para fornecimento de oxigênio utilizado pelos microrganismos, o que não é preciso quando o tratamento ocorre em ambiente anaeróbico. Apesar da maior eficiência dos processos aeróbios em relação aos processos anaeróbios, o consumo de energia elétrica, o maior número de unidades, a maior produção de lodo e a operação mais trabalhosa justificam, cada vez mais, a

utilização de processos anaeróbios. Assim, em algumas estações de tratamento de resíduos líquidos industriais estão sendo implantadas as seguintes combinações:

- unidades anaeróbias seguidas por unidades aeróbias;
- unidades anaeróbias seguidas de unidades físico-químicas. ([http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3\\_24\\_5267.htm](http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_5267.htm), acessado em 24/05/2009).

## 2.5 - Filtros biológicos

Este é o mais antigo de todos os processos biológicos utilizados racionalmente para o tratamento de esgotos. Neste caso, o leito é fixo e a distribuição é móvel. A sua grande vantagem é a sua capacidade de amortecimento de cargas orgânicas e de variações de pH. Muitas vezes é utilizado associado a outro processo de tratamento complementar. Neste caso aproveita-se o baixo custo operacional do processo para uma redução de carga orgânica de aproximadamente 60%, complementando-se a eficiência desejada com um processo de custo mais elevado.

Segundo JORDÃO e PESSOA (1995), os primeiros filtros biológicos surgiram na Inglaterra, no final do século XIX. No Brasil, somente em 1910, foi construída a primeira estação de tratamento de esgotos utilizando a tecnologia da filtração biológica aeróbia – ETE Paquetá, no Rio de Janeiro.

Inicialmente a tecnologia era denominada “filtro de contato”. Constituíam-se em tanques de retenção cheios de areia ou pedregulhos, com os quais os esgotos eram mantidos em contato por períodos de 6 horas. Eram alimentados com esgotos pelo topo, até o completo preenchimento do seu volume, iniciando-se assim, o ciclo de operação. Após, o tanque era então esvaziado, assim permanecendo em repouso, por mais 6 horas, completando um ciclo de operação de 12 horas (METCALF e EDDY, 1991).

Segundo JORDÃO & PESSOA (1995), a capacidade de tratamento dessas unidades era limitada devido à operação descontínua, rápida colmatação dos espaços vazios e a necessidade de ciclos operacionais intermitentes.

O sistema evoluiu a partir da verificação de que a aplicação contínua de esgotos sobre o meio suporte possibilitava o desenvolvimento de condições favoráveis ao crescimento de uma flora e fauna mista de microrganismos, capazes de produzir limo, mantendo-se um equilíbrio biológico suficiente para decompor a matéria orgânica afluyente.

O meio suporte teve, então, sua granulometria aumentada, para permitir tanto a percolação do líquido quanto o livre escoamento de ar. A natureza dos materiais utilizados ao longo da história contribuiu para a evolução da tecnologia, dentre estes: pedra britada escória de alto-forno, e de maneira mais eficiente, materiais sintéticos de plástico de diferentes formas e tamanhos.

Nesse sentido, trata-se de um processo de tratamento por oxidação biológica, no qual não ocorre o fenômeno físico de filtração ou peneiramento, e portanto, impropriamente denominado de “filtração”, apesar de assim sê-lo usualmente reconhecido.

Os filtros biológicos percoladores não são muito utilizados quando comparados a outros sistemas de tratamento de esgotos, apesar da grande aplicabilidade que apresentam, principalmente devido à sua simplicidade operacional e baixos custos de operação e instalação.

### **2.5.1- Princípio de Funcionamento do biofitos**

A tecnologia se baseia na aplicação contínua e uniforme dos esgotos por meio de distribuidores hidráulicos, que percolam pelo meio suporte em direção aos drenos de fundo. O filtro biológico percolador funciona em fluxo contínuo e sem inundação da unidade. São sistemas aeróbios, permanentemente sujeitos à renovação do ar, que naturalmente circula nos espaços vazios do meio suporte, disponibilizando o oxigênio necessário para a respiração dos microrganismos.

Os filtros biológicos percoladores são sistemas de tratamento de esgotos baseados no princípio da oxidação bioquímica aeróbia do substrato orgânico presente nos esgotos. Por meio da transformação de substâncias coloidais e dissolvidas, em sólidos estáveis, a película que se desgarra do meio suporte sedimenta-se facilmente e é removida em uma unidade de decantação secundária.

A percolação dos efluentes permite o crescimento bacteriano na superfície do material de enchimento (meio suporte), formando uma película ativa (biofilme), constituída por colônias gelatinosas de microrganismos (zooglea) de espessura máxima de 2 a 3 mm (METCALF & EDDY, 1991).

Segundo JORDÃO & PESSOA (1995), a intensa atividade biológica favorece o desenvolvimento de bactérias aeróbias, facultativas e anaeróbias, predominando as bactérias facultativas. Os fungos também estão presentes nos biofilmes e competem com as bactérias na degradação do substrato orgânico.

Durante o processo, as placas de biofilme se desprendem do meio suporte devido ao grau de estabilização, à tensão de cisalhamento causada pelo gradiente de velocidade de escoamento do líquido entre os vazios, e à indisponibilidade de oxigênio para os microrganismos aeróbios mais próximos ao meio suporte.

O material desprendido é removido em unidade de decantação secundária, obtendo-se assim, um efluente final clarificado com baixas concentrações de matéria orgânica e sólidos em suspensão (VON SPERLING, 1996).

Os componentes principais de um filtro biológico percolador são ilustrados na Figura 2.2 e podem ser divididos em três partes principais: dispositivo de distribuição, camada suporte e sistema de drenagem.

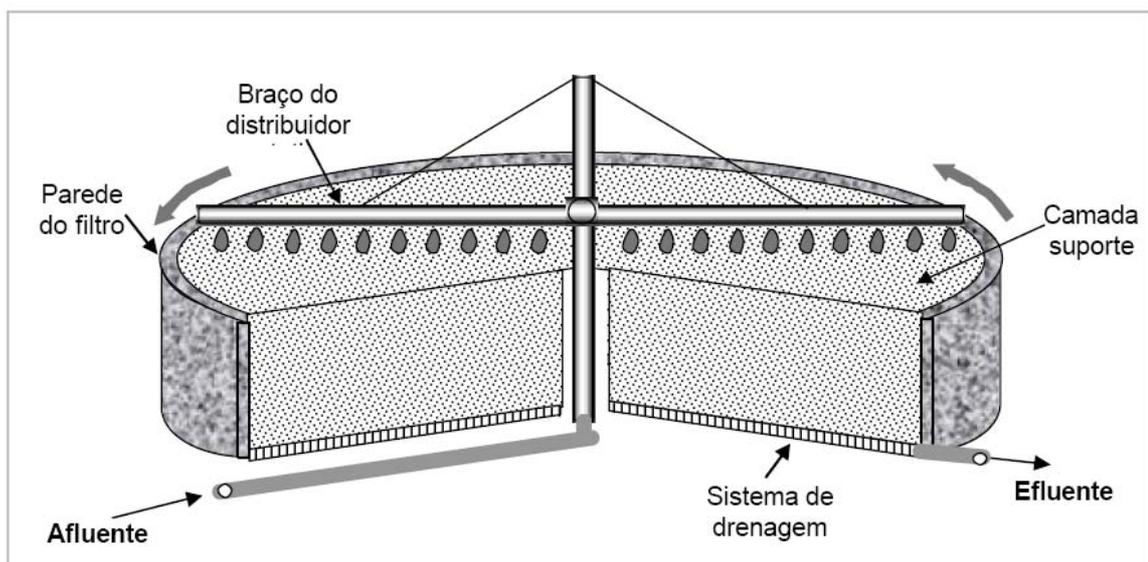


Figura 2.2 – Seção típica de um filtro biológico e seus componentes. Fonte: NASCIMENTO (2001).

Os processos fermentativos nos quais as bactérias produzem, em ausência de oxigênio, metano e gás carbônico como produtos finais, a partir de matéria orgânica complexa, são denominados processos anaeróbios. Ao lado da produção de gás, mas, sobretudo os baixos custos de investimento e manutenção, tornam o processo ainda mais atraente para o controle de poluição ambiental (NOVAES, 1986). Segundo FORESTI (1990), após a crise energética do início dos anos 70, os processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias emergiram como principal alternativa em potencial como substituto dos sistemas aeróbios, usados para reduzir o teor de matéria orgânica.

Os filtros anaeróbios são construções onde microrganismos podem degradar a matéria desejada por meio de processos anaeróbios - reatores biológicos preenchidos com meio suporte, em cuja superfície ocorre a fixação e o desenvolvimento de microrganismos na forma de biofilmes e em cujos interstícios também podem proliferar microrganismos na forma de grânulos e flocos. Nesses reatores, o meio suporte encontra-se imóvel e completamente submerso.

Portanto, apresentam as vantagens dos reatores anaeróbios com fluxo por lodo ativo, inclusive na remoção da matéria orgânica dissolvida. Ademais: podem ser utilizados para esgotos concentrados ou diluídos; resistem bem às variações de vazão afluyente; perdem pouco dos sólidos biológicos; permite várias opções de forma, sentido de fluxo e materiais de enchimento; e têm construção e operação muito simples.

As principais limitações dos filtros anaeróbios decorrem do risco de obstrução do leito (entupimento ou colmatação dos interstícios) e do volume relativamente grande devido ao espaço ocupado pelo material inerte de enchimento.

As finalidades do material de enchimento são: permitir o acúmulo de grande quantidade de biomassa, com o conseqüente aumento do tempo de retenção celular; melhorar o contato entre os constituintes do despejo afluyente e os sólidos biológicos contidos no reator; atuar como uma barreira física, evitando que os sólidos sejam carreados para fora do sistema de tratamento; e ajudar a promover a uniformização do escoamento no reator. (ANDRADE NETO et al., 1999b).

Diferentes tipos de meio suporte têm sido estudados, tais como: pedras britadas, elementos cerâmicos, elementos em madeira, bambu, blocos modulares de plástico, cilindros vazados de plástico, esferas perfuradas de plástico, etc. O material mais utilizado para enchimento de filtros anaeróbios no Brasil é a pedra britada Nº 4, que é um material muito pesado e relativamente caro, devido ao custo da classificação granulométrica.

Outros materiais já foram estudados e experimentados no enchimento de filtros anaeróbios no Brasil: gomos de bambu (COUTO e FIGUEIREDO, 1993; NOUR et al., 2000); escória de alto forno de siderúrgicas (CHERNICHARO, 1997); vários tipos e granulometria de pedras (ANDRADE NETO et al, 1999c); tijolos cerâmicos vazados comuns e anéis de eletroduto corrugado de plástico (ANDRADE NETO et al, 2000).

Porém, com o surgimento dos materiais plásticos, promoveu-se verdadeira revolução em consequência das altas eficiências obtidas, principalmente com os blocos modulares de fluxo cruzado (YOUNG e DAHAB,1983). O material plástico apresenta duas grandes

vantagens: são mais leves, o que facilita seu transporte e arranjo nos filtros, e são altamente porosos (porosidade acima de 95%), o que permite maior acúmulo de sólidos biológicos e minimiza a formação de zonas mortas (HENZE e HARREMÖES, 1983). Estes estudos têm demonstrado que anéis de eletroduto (conduíte cortado) são um bom material para enchimento de filtros anaeróbios.

Quanto ao sentido do escoamento no interior dos filtros anaeróbios, sua configuração pode ser de fluxo ascendente ou descendente. Nos filtros de fluxo ascendente o leito é necessariamente submerso (afogado). Os de fluxo descendente podem trabalhar afogados ou não. Aparentemente, os filtros com fluxo descendente afogado assemelham-se funcionalmente aos de fluxo ascendente, com algumas facilidades operacionais. Atualmente há entendimento entre vários autores de que, em filtros anaeróbios com leito submerso (afogado), independentemente do sentido do fluxo, a estabilização da matéria orgânica deve-se principalmente aos sólidos acumulados nos interstícios do material de enchimento.

Filtros anaeróbios constituem uma tecnologia ainda em franco desenvolvimento. A busca de alternativas para o material de enchimento, que é responsável pela maior parcela dos custos e pelo volume, e o aperfeiçoamento de detalhes construtivos, incluindo o sentido do fluxo e a facilidade de remoção do lodo em excesso, são os aspectos que merecem maior atenção. Apenas os filtros com fluxo ascendente têm sido significativamente aplicados ao tratamento de esgotos e pesquisados. Pouco se conhece sobre os filtros anaeróbios de fluxo descendente com leito afogado (ANDRADE NETO et al., 2000).

Recentemente, escoamentos contínuos e bioreatores de filme fixos foram também usados para a redução biológica de Cr(VI). WANG e SHEN (1995) demonstraram a redução do Cr(VI) em um sistema de bioreator de crescimento suspenso, com escoamento contínuo em dois estágios. Células de *Escherichia coli* crescendo no primeiro estágio do reator completamente misturado foram bombeadas para o segundo estágio de um reator com escoamento empistonado para reduzir Cr(VI). CHIRWA e WANG (1997) demonstraram o potencial dos bioreatores de filme fixo para a redução do Cr(VI). Este, foi o primeiro a reportar a redução do Cr(VI) por mecanismos biológicos em um bioreator de biofilme com escoamento contínuo em escala de laboratório, sem a necessidade de reabastecer constantemente células redutoras de Cr(VI). *Bacillus* sp. foram usados por DERMOU et al. (2005) para a transformação de Cr(VI) em Cr(III).

Virtualmente a maioria dos estudos anteriores em redução biológica de Cr(VI) foram conduzidos em aparatos (reatores) em escala de bancada, usando condições estéreis e culturas puras de microrganismos. DERMOU et al. (2005) reportaram a redução biológica de Cr(VI)

em uma planta piloto de filtro *trickling* usando cultura mista de microrganismos, originário de lodo industrial. Verificaram que a operação deste filtro com uma seqüência reator batelada (SBR) com recirculação levou a altas reduções nas taxas de Cr(VI), prometendo assim uma possível solução tecnológica a um problema ambiental sério.

### **2.5.2 Hidrodinâmica**

Com relação ao comportamento do escoamento no interior dos filtros anaeróbios, ou seja, a sua hidrodinâmica, a ocorrência de três fenômenos deve ser evitada para o bom funcionamento dos mesmos, visto que provocam redução do volume efetivo e curto-circuitagem são eles: zonas mortas, canais preferenciais e recirculação. Os cantos vivos e protuberâncias são causas comuns de zonas mortas e devem ser evitados, a menos que tenham alguma finalidade especial. A distribuição não uniforme do escoamento na entrada dos filtros e a distribuição não homogênea do meio suporte são os principais problemas que podem resultar na formação de canais preferenciais. A recirculação do despejo pode ser causada por gradientes térmicos (LEVENSPIEL, 1974). Existe grande polêmica sobre o comportamento do escoamento no interior dos filtros anaeróbios. Segundo CARVALHO (1994), a maior parte dos pesquisadores o considera como do tipo pistão (“plug-flow”), de maneira que os modelos cinéticos e os sistemas de distribuição do afluente e coleta do efluente convencionalmente utilizados são fundamentados neste princípio. No entanto, estas constatações foram feitas antes do período de partida (“starting”) dos filtros, ou seja, sem a presença de atividade biológica. Estudos mais recentes com simulação das condições normalmente encontradas nos filtros em operação, como o trabalho de CHIANG e DAGUE (1992), indicaram que o comportamento do escoamento nos filtros aproximou-se mais do tipo mistura completa (mixed-flow) que do tipo pistão, por causa do movimento ascensional das bolhas de gás.

### **2.6 - Delineamentos experimentais**

O delineamento experimental é, por definição, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas. Constitui uma ferramenta estatística que pode ser utilizada para otimizar as grandezas de interesse, determinar as variáveis influentes sobre essas grandezas., eventualmente das suas interações e minimizar os efeitos da variabilidade sobre o desempenho de um processo. Este delineamento permite ao experimentador diminuir o número de ensaios, estudar um número considerável de fatores,

detectar as interações entre as variáveis estudadas, detectar os valores ótimos destas variáveis, melhorar a precisão dos resultados e otimizar os resultados (MONTGOMERY, 1999).

### 2.6.1 - Delineamento Composto Central

Delineamentos compostos centrais são planejamentos fatoriais de 1ª ordem aumentados por pontos adicionais para permitir a estimação dos parâmetros de uma superfície de 2ª ordem.

Este delineamento é composto de um planejamento fatorial  $2^k$  ou fatorial fracionário (níveis codificados  $-1$  e  $+1$ ) aumentado pelos seguintes pontos  $-\alpha$  e  $+\alpha$ :

A representação matemática é dada por:  $2^k + n_2 + 2*k$   
(2.1)

Sendo:

$k$  – número de variáveis de estudo

$n_2$  – número de réplicas no ponto central.

Para o caso da aplicação de um delineamento composto central com 2 variáveis de estudo, a equação (2.1) dará  $2^2 + 3 + 2*2 = 11$  experimentos a serem realizados ao adotar três réplicas no ponto central.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 - Fonte de Cr (VI)**

Nos experimentos realizados neste estudo, foi utilizado como fonte de cromo hexavalente o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) P.A. marca Vetec. Este reagente era previamente seco em estufa a  $120 \pm 1^\circ C$  por 24 horas, pesado e diluído em água destilada para se obter a Solução Estoque de Cromo (SEC) em uma concentração de 500 mg/L conforme metodologia descrita no STANDARD METHODS OF WATER AND WASTEWATER (1989).

#### **3.2 - Microrganismos**

A fonte de microrganismos empregada no presente estudo é proveniente de uma cultura mista, denominada de  $C_1$ , a mesma empregada no trabalho de VIEIRA (2008). A cultura mista foi isolada do solo contaminado de uma lagoa, que recebe como efluente gerado a água de lavagem do pátio do terminal de combustível, onde há derrames eventuais de gasolina e óleo diesel.

De acordo com VIEIRA (2008), foram isolados seis membros pertencentes a esta cultura e quatro identificados: *Pseudomonas sp.*, *Serratia sp.*, *Klebsiella* e *Bacillus sp.*

#### **3.3 - Meios de cultura**

Os meios de cultura empregados durante a realização do trabalho são descritos a seguir.

##### **3.3.1 - Meio de cultura para manutenção dos microrganismos**

As bactérias foram conservadas por cultivos mensais, em frascos erlenmeyers contendo meio descrito na Tabela 3.1. Após incubação em incubadora rotatória por 24 horas a

27±2°C, as culturas foram mantidas sob refrigeração a 4°C, para diminuir o metabolismo celular até futura necessidade de uso.

Tabela 3.1 - Composição do meio de cultura utilizado na manutenção dos microrganismos.

Componentes	Concentração (g/L)
Glicose	10,0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,40
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,124
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,386
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,1
CaCl <sub>2</sub>	0,02
MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	0,03
Levedura residual cervejeira	4,0

### 3.3.2 - Meios de cultura utilizados na adaptação dos microrganismos ao cromo (VI)

Com a finalidade de adaptar a cultura mista a ambientes contendo cromo hexavalente, dois meios foram utilizados: M<sub>1</sub>, que tem como única fonte de carbono a levedura residual cervejeira; e M<sub>2</sub>, que possui o acetato de sódio como principal fonte de carbono (Tabela 3.2). Para ambos os meios, eram adicionadas alíquotas de 10, 20, 30 e 40 mL de SEC, originando concentrações de cromo de 31,25; 58,82; 83,33 e 105,26 mg/L; respectivamente.

Tabela 3.2 - Composição dos meios de cultura utilizados para a adaptação.

Componentes	Concentração (g/L)	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub> *
NH <sub>4</sub> Cl	-	1,0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,40	0,5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,124	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,386	-
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,1	0,2
CaCl <sub>2</sub>	0,02	-
MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	0,03	-
Levedura residual cervejeira	4,0	0,5
FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	-	0,001
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	-	0,001

\* - meio usado por DERMOU et al., 2005.

### 3.4 - Fontes de carbono

Foram utilizadas duas fontes de carbono: levedura residual cervejeira e acetato de sódio P.A.

#### 3.4.1 - Levedura residual cervejeira

Em alguns dos experimentos foi utilizada levedura inativa seca de cervejaria na elaboração dos meios. Este resíduo (Lote 2006-092) foi gentilmente cedido pela AmBev (Companhia de Bebidas das Américas) e sua composição é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição básica do resíduo seco (100 % *Saccharomyces cerevisiae*).

Constituintes	Concentração (g/kg)
Umidade (máx.)	80
Proteína bruta (min.)	400
Matéria fibrosa (máx)	30
Material mineral (máx.)	80
Aflatoxinas (máx.)	50 ppb

### 3.5 - Adaptação da cultura mista utilizando meio com levedura residual cervejeira (meio M<sub>1</sub>)

Com o propósito de adaptar a cultura mista, inicialmente foi feita a ativação dos microrganismos por cultivos da cultura estoque para outros erlenmeyers contendo meio M<sub>1</sub> (Tabela 3.2) e incubação sob agitação (170 rpm, 27±2°C por 48 h).

Após este período, quatro frascos erlenmeyers de 250 mL contendo os microrganismos ativos foram centrifugados (12500 rpm, 15±2°C por 15 minutos) e os sólidos foram colocados em outros quatro frascos contendo 150 mL do meio M<sub>1</sub> (Tabela 3.2) e alíquotas de SEC de 10, 20, 30 e 40 mL (concentrações de cromo (VI) de 31,25; 58,82; 83,33 e 105,26 mg/L; respectivamente). Estes meios foram incubados por agitação constante (170 rpm) em câmara de agitação (Nova Ética) a 27±2°C por 48 horas. Depois deste período foram

retiradas alíquotas de 50 mL e centrifugadas a 12.500 rpm (correspondente a um campo centrífugo relativo de 18.900 g) por 20 min. para remoção das células e avaliação do sobrenadante quanto à concentração de cromo hexavalente. As análises foram realizadas em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

Com o intuito de verificar o crescimento dos microrganismos na preseça de cromo hexavalente realizaram-se três cultivos sucessivos nas condições descritas acima.

### **3.5.1 – Preparação do inóculo para o biorreator**

Os microrganismos adaptados ao cromo hexavalente foram transferidos para novos frascos erlenmeyers de 500 mL contendo 400 mL de meio M<sub>1</sub> (Tabela 3.2) e 50 mL de SEC (concentração de cromo (VI) igual a 55,55 mg/L). Em seguida, foram colocados na incubadora rotativa (Nova Ética) sob agitação de 170 rpm por 48h a  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após este tempo, alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 12.500 rpm à  $25^\circ\text{C}$  para separação das células e os sobrenadantes obtidos foram analisados quanto à concentração de cromo hexavalente.

Na seqüência novos cultivos foram realizados para seis frascos erlenmeyers de 1000 mL contendo 800 mL de meio M<sub>1</sub> (Tabela 3.2) e 100 mL de SEC (concentração de cromo (VI) igual a 55,55 mg/L), seguido de incubação sob agitação constante a 170 rpm por 48h a  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ , totalizando um volume final de 5,4 L de lodo a ser adicionado ao biorreator. O volume do mesmo foi completado com M<sub>1</sub>

### **3.6 - Adaptação da cultura mista utilizando meio com acetato de sódio (meio M<sub>2</sub>)**

A adaptação dos microrganismos ao meio com acetato de sódio foi realizada para aqueles já adaptados ao meio de levedura residual cervejeira nas concentrações de cromo (VI) de 31,25 a 105,26 mg/L.

O inóculo já adaptado ao meio de levedura residual cervejeira foi centrifugado a 12500 rpm, a  $15^\circ\text{C}$  por 20 minutos e os microrganismos sedimentados foram transferidos para seis frascos erlenmeyers de 1,0 L de capacidade contendo 500 mL do meio M<sub>2</sub> (Tabela 3.2) e em cada frasco alíquotas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mL de SEC (concentrações de cromo (VI) de 58,82; 83,33; 105,25; 125; 142,86 e 159,09 mg/L; respectivamente). Os frascos foram incubados sob agitação constante (170 rpm) em câmara de agitação (Nova Ética) a  $27 \pm 2^\circ\text{C}$

por 48 h. Após este período, foram retiradas alíquotas de 50 mL, centrifugadas a 12500 rpm, a 15°C por 20 minutos, e o inóculo sedimentado analisado quanto à concentração de Sólidos Voláteis em Suspensão (SVS), segundo metodologia descrita no STANDARD METHODS OF WATER AND WASTEWATER (1989).. Estes experimentos foram realizados em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

### 3.7 – Montagem experimental do biorreator

A montagem experimental do biorreator foi composta por um refrigerador, onde ficava armazenado o afluente (temperatura de  $\pm 7^{\circ}\text{C}$  - diminuir o risco de contaminação do meio), uma bomba peristáltica modelo Minipuls 3 marca Gilson, o biofiltro e o recipiente de coleta do efluente.

Para o bombeamento do meio sintético (afluente), utilizou-se uma mangueira (diâmetro interno de 1,2 mm) acoplada à bomba peristáltica e ligada ao topo do reator. Uma mangueira semelhante foi ligada à base do mesmo para propiciar a saída do efluente gerado. Outra mangueira (diâmetro interno de 2 mm) foi ligada ao topo do biofiltro para a saída dos gases gerados.

O sistema pode ser visualizado no esquema apresentado pela Figura 3.1.

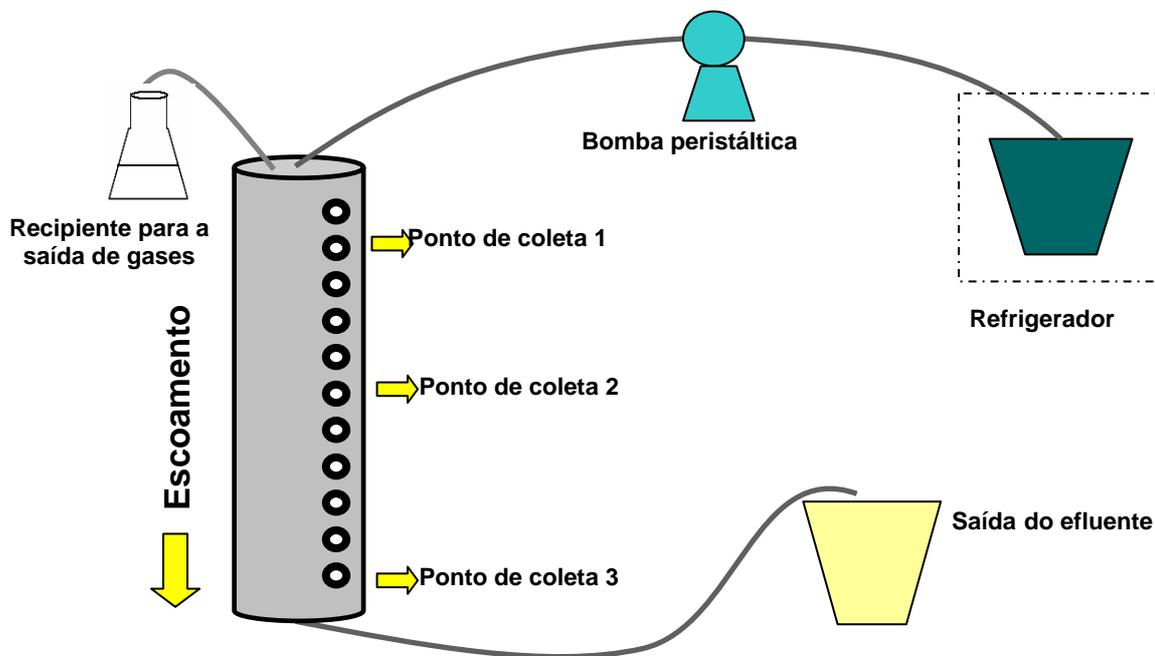


Figura 3.1 - Montagem Experimental.

### 3.7.1 – Descrição do Biofiltro

O biofiltro utilizado consistia em um cilindro de acrílico com 1,0 metro de altura, 0,095 metros de diâmetro, volume total de 7,85 L e volume de vazios de 6,5 L. O preenchimento foi realizado por anéis poliméricos de 3 cm de diâmetro, 2 cm de altura, com preenchimento interno hexagonal específico para filtros biológicos. Os anéis foram escolhidos para que fossem evitados problemas de colmatação mesmo em detrimento da eficiência do reator. A relação diâmetro do reator/diâmetro dos anéis utilizada foi de 3,17. A vazão utilizada foi de 4,5 mL/min – 0,27 L/h (tempo de detenção hidráulico de 24 horas, recomendado pela NBR 7229/1982 para operação de filtros biológicos).

O reator possui onze pontos distribuídos ao longo de sua altura com finalidade de coleta de amostras, mas apenas três deles foram utilizados: o primeiro a 15 cm da entrada, o segundo a 49 cm e o terceiro a 92 cm, respectivamente. Os pontos foram escolhidos por estarem simetricamente distribuídos no início, meio e final do biorreator, e desta maneira os resultados das análises de cromo hexavalente descrevem o perfil de concentração ao longo deste.

A Figura 3.2 mostra uma foto do biofiltro utilizado.



Figura 3.2 – Biofiltro.

### 3.7.2 - Preparação do Recheio

O recheio (anéis plásticos) sofreu um tratamento de superfície utilizando ácido nítrico, com a finalidade de promover uma rugosidade superficial para um melhor desenvolvimento do biofilme segundo metodologia escrita por BERGAMASCO (1996).

### 3.7.3 - Inóculo

O volume final (5,4 L) de microrganismos cultivados, imediatamente após a fase de preparação do inóculo para o biorreator, foi transferido para o mesmo com concentração de 4 g/L (determinada pelo método de SVS). O lodo foi deixado em repouso por 28 dias para garantir a sua fixação ao recheio do biorreator. A Figura 3.3 mostra os microrganismos fixos ao recheio do biofiltro. A concentração de inóculo seguiu a relação DQO/sólidos voláteis em suspensão igual a 1.



Figura 3.3 – Lodo aderido ao recheio do biofiltro.

### 3.8 – Determinação da distribuição de tempos de residência (DTR)

Uma informação importante na prática industrial em reatores químicos (ou biológicos) é o conhecimento da DTR. A determinação da DTR permite diagnosticar problemas de escoamento no reator.

Os principais defeitos são:

- Existência de zonas de estagnação do fluido ou zonas mortas;
- Curto-circuitagem extrema e subpassagem do fluido;
- Existência de canalização, especialmente em operações em contracorrente;
- Dispersão axial em reatores tubulares;
- Segregação, resultante das condições de mistura.

Outras técnicas além da DTR são necessárias para a previsão do comportamento para o projeto de um reator real, tais como, modelos matemáticos com parâmetros a serem ajustados a partir de informações experimentais.

Esses parâmetros são correlacionados como funções de propriedades do fluido, do escoamento e da configuração do reator. Esses modelos são por natureza semi-empíricos. Em detrimento disto, usa-se um certo modelo, preferencialmente à outro, para um certo tipo de escoamento. Por exemplo, um dos modelos que melhor representa fisicamente o escoamento em um reator com enchimento (leito fixo) é denominado modelo de dispersão axial. Reatores de escoamento em mistura em série são bem representados utilizando-se o modelo de tanques em série (FOGLER, 1999).

Para o caso do estudo de redução biológica de cromo hexavalente em biorreator, o modelo de dispersão axial representa de maneira mais apropriada o escoamento do afluente. Para rastrear o comportamento do fluido no reator é usado um traçador, que neste caso foi uma solução de cloreto de sódio P.A.(0,05 M) e usando como solvente água destilada. A

massa de reagente adicionada foi definida em função do volume do biofiltro e tempo de residência proposto.

Três condições de tempos de residência ( $\tau$ ): 0,5; 8 e 24 horas foram adotadas nos experimentos. O tempo de residência de 0,5 h foi utilizado, com o intuito de testar a metodologia, pois está muito aquém dos encontrados para filtros biológicos. O tempo de 8 h é o mínimo recomendado pela NBR 7229/1982 para operação de filtros biológicos, e para esta condição foram realizados dois experimentos. Todos os outros foram conduzidos para  $\tau$  de 24 h visando uma melhor eficiência de redução do cromo hexavalente.

### 3.8.1 – Injeção do traçador e procedimento experimental

A solução de cloreto de sódio 0,05 M foi bombeada de um reservatório externo para a entrada do reator (localizada na tampa) através de uma mangueira de 5 mm de diâmetro. A injeção de traçador foi um estímulo do tipo degrau positivo.

Um condutivímetro foi acoplado à saída do biofiltro para medir a condutividade elétrica do efluente em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Para  $\tau$  igual a 0,5 h, as medidas de condutividade do efluente eram tomadas em intervalos de 3 minutos; para  $\tau$  igual a 8 h, as medidas eram tomadas em intervalos de 10 minutos, e para  $\tau$  igual a 24 h, em intervalos de 2 h, aproximadamente.

### 3.8.2 - Cálculo do tempo de residência médio

O tempo de residência médio foi determinado por meio da função  $F$ , adimensionalizada pela determinação da área que a curva  $F(t)$  delimita com o eixo das ordenadas (área acima da curva definida por  $F(t)$  em função do tempo). A expressão da função  $F$  (distribuição cumulativa da concentração do traçador) foi escrita conforme Equação (3.1).

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} \quad (3.1)$$

sendo:

$\lambda_t$  a Condutividade elétrica na saída do reator em cada instante;  $\lambda_o$  a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo inicial e  $\lambda_\infty$  a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo final.

A área acima da curva foi calculada pela diferença entre a área total e a área abaixo da curva, calculada pelo *software Origin 7.0*<sup>®</sup>.

O tempo de residência ( $\tau_{teo}$ ) foi calculado por meio da Equação (3.2) (tempo de residência ideal).

$$\tau_{teo} = \frac{\varepsilon V_R}{v} \quad (3.2)$$

em que:

$\varepsilon$  = porosidade do reator;  $V_R$  volume do reator ( $L^3$ ) e  $v$  é a vazão utilizada ( $L^3 \cdot T^{-1}$ ).

### 3.8.3 - Cálculo da variância

A variância  $\sigma^2$ , que representa o efeito de dispersão da distribuição, trata-se de um parâmetro estatístico que foi estimado pela Equação (3.3).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt \quad (3.3)$$

As curvas de  $E(t)$  foram obtidas pela equação (3.4):

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.4)$$

A derivada da função  $F(t)$  foi calculada pelo *software Origin*<sup>®</sup> após o ajuste aos dados de  $F(t)$  por uma função sigmóide com coeficiente de determinação igual a 0,998 para evitar o aparecimento de erros. O tempo médio de residência foi calculado utilizando a função  $E(t)$  para checar a existência ou não de erros, devido à realização da derivação da função  $F(t)$ .

### 3.8.4 - Cálculo do coeficiente de dispersão axial

O modelo de dispersão axial tem sua representação matemática dada pela equação diferencial (3.5) (LEVENSPIEL, 1974).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.5)$$

Em que:

$C$  é a concentração do soluto em solução;  $\varepsilon$  é a porosidade do filtro;  $u$  é a velocidade intersticial;  $z$  é a distância axial;  $t$  é o tempo,  $D_{ax}$  é o coeficiente de dispersão axial e  $L$  é o comprimento do reator.

As condições de contorno e inicial são dadas pelas equações (3.6), (3.7) e (3.8), respectivamente.

$$z = 0, \quad -D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = u^*(C_0 - C) \quad (3.6)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.7)$$

$$t = 0, \quad C = C_0 \quad (3.8)$$

Na forma adimensional, temos:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = -\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \lambda^2} \quad (3.9)$$

O número de Peclet é considerado a razão entre a taxa de transporte por convecção e a taxa de transporte por difusão ou dispersão e é dado pela Equação (3.10):

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (3.10)$$

Para solucionar o modelo de dispersão, deve-se conhecer o número de Peclet que pode ser encontrado utilizando a DTR e ajustando ao modelo apresentado por LEVENSPIEL (1974), para tanques fechados com grande dispersão (caso utilizado neste trabalho) e dado pela Equação (3.11):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 \frac{1}{Pe} - 2 \left( \frac{1}{Pe} \right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (3.11)$$

Desta forma, conhecendo o Peclet pela Equação (3.11) calcula-se posteriormente o coeficiente de dispersão axial.

### **3.9 - Testes preliminares**

#### **3.9.1 – Avaliação da influência do pH na redução de Cr (VI) a Cr (III) nos meios M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>**

##### **3.9.1.1 - Redução de Cr (VI) em M<sub>1</sub>**

A influência do pH no estado de oxidação do Cr (VI) no M<sub>1</sub> foi estudada utilizando-se o seguinte procedimento: adicionou-se em seis frascos erlenmeyers de 250 mL, 18 mL de SEC e 82 mL de M<sub>1</sub> (concentração de Cr (VI) igual a 90 mg/L) em diferentes valores de pH: 4; 5; 6; 7; 8 e 8,5. Estes valores de pH foram escolhidos pois a cultura mista utilizada apresentava boa degradação nesta faixa. A concentração inicial de 90 mg/L foi utilizada para simular a mesma condição de ensaios preliminares e com isso avaliar a influência do pH no estado de oxidação de cromo.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

##### **3.9.1.2 - Redução de Cr (VI) em M<sub>2</sub>**

Procedimento semelhante ao citado anteriormente foi empregado, usando M<sub>2</sub>. Adicionou-se em oito frascos erlenmeyers de 250 ml, 1 mL de SEC e 99 mL de M<sub>2</sub> (concentração de Cr (VI) igual a 5 mg/L) em diferentes valores de pH: 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 e 8,5 (em duplicata). A concentração de cromo hexavalente igual a 5 mg/L foi escolhida para que fosse observado o comportamento dos microorganismos em concentrações de cromo mais baixas.

### 3.9.2 - Experimentos preliminares no biorreator

Os primeiros experimentos no biorreator foram realizados para avaliar as condições de remoção de matéria orgânica e de redução de cromo hexavalente. As condições de realização de cada experimento estão descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições empregadas na realização dos ensaios preliminares no biorreator para cada experimento

Experimentos	Concentração de Cr (VI) (mg/L)	pH	Tempo de operação (h)	Tempo de residência (h)	Meios empregados
1	5	4	12	8	M <sub>1</sub>
2	90	7	12	8	M <sub>1</sub>
3	90	7	28	24	M <sub>1</sub>
4	90	7	30	24	M <sub>2</sub>

O experimento 4 foi realizado fazendo uma alteração na fonte de carbono, visando uma diminuição da carga orgânica para verificar a influência desta na redução enzimática do cromo hexavalente. DERMOU et al. (2005), DERMOU; VAYENAS (2007) e MASSARA et al. (2008) utilizaram meios com acetato de sódio para estudo da redução do cromo hexavalente a cromo trivalente.

Os resultados de remoção de cromo obtidos no experimento 4 serviram de base para a realização de um delineamento composto central (DCC).

### 3.10 - Definição das variáveis a serem estudadas no DCC

As variáveis selecionadas para estudar a otimização da remoção de cromo foram pH e concentração de cromo inicial. Para a minimização de custos no tratamento do efluente optou-se por trabalhar à temperatura ambiente.

A faixa de pH selecionada foi resultado dos experimentos de verificação da influência do pH nas formas de ionização do cromo hexavalente. O valor de pH 5,5 (-1) foi abaixo do indicado para tratamentos biológicos, que é de 6,5. Contudo este valor foi utilizado, pois a cultura estudada resistia bem a valores de pH nesta faixa.

As concentrações iniciais de cromo hexavalente foram escolhidas baseando-se no aumento da faixa empregada no procedimento de adaptação (31,25 a 105,26 mg/L de concentração de cromo inicial) com o intuito de verificar o comportamento de redução biológica em uma faixa mais ampla.

#### 3.10.1 - Delineamento composto central

Visando aperfeiçoar o processo em relação às seguintes variáveis operacionais: concentração de cromo inicial e pH, fez-se necessário realizar um delineamento composto central com 8 experimentos (4 experimentos no ponto axial) e 3 réplicas centrais, totalizando 11 experimentos com  $\alpha$  de ortogonalidade igual a 1,14, conforme apresentado na Tabela 3.4

Os níveis das variáveis estudadas foram colocados nas formas codificadas (adimensionalizada) e nominais (real) na matriz de delineamento.

Tabela 3.5 – Matriz de delineamento de experimentos

Experimento	Variáveis	
	pH ( $X_1$ )	$C_{Cr0}$ ( $X_2$ )
1	5,5 (-1)	15 (-1)
2	5,5 (-1)	165 (+1)
3	8 (+1)	15 (-1)
4	8 (+1)	165 (+1)
5	5,31 (- $\alpha$ )	90 (0)
6	8,18 (+ $\alpha$ )	90 (0)
7	6,75 (0)	3,94 (- $\alpha$ )

8	6,75 (0)	176,06 (+ $\alpha$ )
9 (C)	6,75 (0)	90 (0)
10 (C)	6,75 (0)	90 (0)
11 (C)	6,75 (0)	90 (0)

Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), utilizando a seguinte equação geral de codificação, Equação 3.12:

$$\text{Equação geral: } X_n = \frac{X - X_0}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad (3.12)$$

Sendo:

- X – o valor da variável a ser calculado;
- $X_0$  – o valor da variável no ponto central;
- $X_{+1}$  - o valor da variável no nível superior;
- $X_{-1}$  - o valor da variável no nível inferior.

As equações codificadas utilizadas no experimento são demonstradas pelas Equações 3.13 e 3.14.

$$\text{-pH: } X_1 = \frac{\text{pH} - 6,75}{1,25} \quad (3.13)$$

$$\text{-Concentração de cromo (VI) inicial: } X_2 = \frac{C_{Cr0} - 90}{75} \quad (3.14)$$

Os 11 experimentos realizados, conforme a matriz obtida pelo DCC, tiveram duração de 48 h, para garantir a operação do processo em estado estacionário.

A coleta foi feita em cinco pontos: entrada, 3 pontos ao longo do reator e saída, com a finalidade de avaliar o perfil de concentração ao longo deste. Para a coleta foi usada uma seringa, que continha uma agulha de 8 cm de comprimento, desta maneira a coleta poderia ser feita de modo mais abrangente ao longo da seção transversal do reator. Os ensaios foram conduzidos em ordem crescente de concentração, pois desta forma evitar-se-ia uma leitura equivocada de concentração de cromo.

No intervalo entre os experimentos da matriz de delineamento, foi bombeado para o reator o meio de acetato com 2 g/L de glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), para crescimento e manutenção dos microrganismos.

### 3.11 – Modelagem matemática para o biofiltro.

A equação de balanços proposta para a descrição do modelo matemático seguiu várias considerações para a simplificação do modelo:

- Reator atingiu o estado estacionário, isto é, a variável analisada não é dependente do tempo;
- Temperatura constante;
- Enchimento com partículas cilíndricas;
- As características da biomassa não variam ao longo do reator (morfologia, concentração);
- Fluxo e concentração de substrato e cromo afluentes constantes;
- Transporte de massa apenas na direção axial do reator;
- Partícula não porosa (sem transporte de massa em seu interior);
- Toda a biomassa encontra-se fixa nas partículas plásticas;
- O sistema é constituído apenas de duas fases (fase líquida e sólida).

Adotando-se essas considerações, foi realizada a modelagem através de um balanço de massa em um elemento infinitesimal de volume do reator (tubular empacotado com partículas esféricas) e considerando escoamento em fluxo pistonado com dispersão axial. Este modelo é considerado pseudo-homogêneo.

As equações se resumem em um sistema de equações com duas condições de contorno de Danckwerts, Equações (3.15) a (3.17).

$$-v \frac{\partial Cr}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 Cr}{\partial z^2} + r'_{Cr} = 0 \quad (3.15)$$

$$z = 0, \quad -D_{ax} * \frac{\partial Cr}{\partial z} = u * (Cr_0 - Cr) \quad (3.16)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial Cr}{\partial z} = 0 \quad (3.17)$$

Sendo:

$X_r$  =concentração de biomassa no reator;  $D_{ax}$  o coeficiente de dispersão axial e  $v$  a velocidade intersticial do escoamento.

### 3.11.1 – Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos propostos para a redução biológica do cromo hexavalente são baseados no modelo cinético *dual-enzime* proposto por VIAMAJALA et al. (2003), que segue o seguinte esquema de reação.



Onde:

$E_d$  é a enzima em desativação, a qual possui ação rápida e converte na forma inativa  $E_d^*$  enquanto reage com o cromo (VI);  $\text{Cr}^*$  é o produto reduzido do Cr (VI) e assumido ser o Cr (III) e  $E_s$  é a ‘enzima estável’ de ação lenta.

Os esquemas de reações apresentados nas Eqs. (3.18) e (3.19) podem ser utilizados para desenvolver o seguinte modelo, para aproximar a redução do Cr (VI) em reator batelada (VIAMAJALA et al., 2003).

$$Cr = Cr_0 - \left[ \alpha t + \frac{\beta}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right] \quad (3.20)$$

Em que:

$Cr$  é a concentração de Cr (VI);  $Cr_0$  é a concentração de Cr (VI) em  $t=0$ ;  $\alpha$  é constante da taxa para a enzima estável;  $t$  o tempo; e  $\beta$  e  $\gamma$  são as constantes da taxa para a enzima em desativação.

Como o biofiltro operou em estado estacionário, a utilização deste modelo levaria a trabalhar com uma cinética de ordem zero. Outro modelo cinético para a redução que também se baseiam nas Equações (3.18) e (3.19) é o proposto por ALAM (2004) na Equação (3.21).

$$r_{Cr} = -\frac{dCr}{dt} = k_1 \left( E_d + \frac{\rho}{\varepsilon} E_d \right) - k_2 \left( X + \frac{\rho}{\varepsilon} X \right) \quad (3.21)$$

A utilização da Equação (3.21) implicaria no conhecimento das concentrações das enzimas no meio, bem como da biomassa. Assim, as cinéticas utilizadas baseando-se no modelo proposto pelas Eqs. (3.18) e (3.19) ficaram inviáveis para este trabalho.

Desta forma, foi proposto neste trabalho empregar a cinética de Michaelis-Menten para remoção enzimática do cromo hexavalente (Equação 3.22).

$$r_{Cr} = \frac{V_m Cr}{K_m + Cr} \quad (3.22)$$

Sendo:

$V_m$  = velocidade máxima para a remoção enzimática de cromo hexavalente.

$K_m$  = constante de saturação da enzima.

As Equações (3.15), (3.16) e (3.22) foram resolvidas empregando um programa implementado no *Scilab 5.1* utilizando diferenças finitas como discretização na posição. O coeficiente de dispersão axial utilizado foi o calculado no item 3.9.4. Os parâmetros  $V_m$  e  $K_m$  foram obtidos por meio de simulações e por observação visual de melhor ajuste.

### 3.12- Procedimentos analíticos

#### 3.12.1 – Cromo hexavalente

Para a quantificação da concentração de cromo, preparou-se uma curva de calibração segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, com leitura de absorbância a 540 nm (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1989). Os dados e o gráfico estão apresentados no Apêndice A.

Como fonte de cromo hexavalente para a elaboração da curva de calibração, foi feita uma Solução Padrão de Cromo (SPC), cuja concentração de Cr (VI) é de 5 mg/L. Esta solução foi obtida a partir da diluição de 1 mL de SEC em 99 mL de água destilada. Foram pipetadas alíquotas de 2, 5, 8, 12, 16 e 20 mL de SPC para seis balões volumétricos de 250

mL, que foram completados com água destilada. Aproximadamente 20 mL foram retirados de cada balão, ajustou-se o pH das amostras entre 1,5 e 2,5 com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,2 N e estas foram colocadas para reagir com 2 mL de solução de 1,5-difenilcarbazida (250 mL de difenilcarbazida em 50 mL de acetona). Estas amostras permaneceram em repouso por 5 minutos, até o surgimento de uma coloração violeta característica da difenilcarbazida complexada com o cromo em valores baixos de pH. Posteriormente foram feitas as leituras de absorvância das amostras para um comprimento de onda de 540 nm, conforme metodologia de STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1989).

As análises das amostras obtidas nos diferentes experimentos seguiram procedimento semelhante ao utilizado na realização da curva de calibração. Inicialmente realizava-se a diluição das amostras para obter concentrações na faixa de validade da curva de calibração. Ajustava-se o pH das amostras diluídas dentro da faixa de 1,5 a 2,5 pela adição de algumas gotas de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,2 N. Posteriormente, adicionava-se 2 mL de solução de difenilcarbazida, as amostras eram deixadas em repouso por 5 min até o surgimento da coloração violeta. Finalmente as absorvâncias das amostras eram lidas em espectrofotômetro a 540 nm. A concentração de cromo hexavalente era calculada pela substituição dos valores das absorvâncias na curva de calibração.

A curva de calibração obtida para o cálculo da concentração de cromo hexavalente utilizando o método da difenilcarbazida é dada pela Equação (3.16)

$$C_{Cr(VI)} = 1858,06 * Abs \quad (\text{em } \mu\text{g/L}) \quad (3.23)$$

$$R^2 = 0.99793$$

### 3.12.2 – Cromo total

A concentração de cromo total foi determinada pela conversão de todo cromo hexavalente a cromo trivalente pela adição de ácido nítrico e sulfúrico, seguido de digestão das amostras para eliminação da matéria orgânica presente no meio. Posterior a digestão realizou-se a oxidação do cromo trivalente a cromo hexavalente com permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), conforme metodologia descrita no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1989).

### **3.12.3 – Demanda Química de Oxigênio**

A DQO foi realizada usando o Método Titulométrico com refluxo fechado, descrito pelo STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1989).

### **3.12.4 - Sólidos Voláteis em Suspensão**

Os SVS foram determinados pelo Método Sólidos Fixos e Voláteis inflamados a 550°C (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1989).

### **3.12.5 – Concentração de oxigênio dissolvido**

Durante os experimentos realizados em biorreator, a pressão parcial de oxigênio dissolvido foi monitorada pelo oxímetro digital instruments.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1- Adaptação da cultura mista

A adaptação da cultura mista à presença do cromo foi acompanhada pela medida da redução de cromo hexavalente no meio. A Tabela 4.1 apresenta os valores de redução de cromo hexavalente, bem como as concentrações iniciais e finais para três experimentos aleatórios de adaptação, realizados utilizando o meio de levedura residual cervejeira (M<sub>1</sub>). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as perdas abióticas foram descontadas nos resultados apresentados.

Tabela 4.1- Experimentos realizados para a adaptação da cultura mista em M<sub>1</sub>

Conc. Inicial de Cr (VI) (mg/L)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Conc. Final (mg/L)	Remoção (%)	Conc. Final (mg/L)	Remoção (%)	Conc. Final (mg/L)	Remoção (%)
31,25	16,38 ±	47,62	14,00 ±	55,20	24,45 ±	21,76
58,82	23,50 ±	60,05	25,88 ±	56,00	15,90 ±	72,97
83,33	59,62 ±	28,45	77,20 ±	7,36	60,42 ±	27,49
105,26	82,43 ±	21,69	94,78 ±	9,96	105,26 ±	0

Analisando-se a Tabela 4.1, verifica-se uma diminuição na concentração de cromo (VI) em todos os ensaios realizados para as quatro concentrações trabalhadas. Nota-se que as maiores remoções ocorreram para a concentração inicial de cromo hexavalente de 58,82 (mg/L). SHUKLA e RAI (2006) selecionaram quatro diferentes culturas e verificaram para uma concentração inicial de Cr<sup>+6</sup> de 200 mg/L reduções que variaram de 53 a 71 %. A maior

remoção encontrada nesta adaptação (Tabela 4.1) se equiparou a maior redução encontrada por estes autores, indicando uma capacidade de bioadsorção de cromo semelhante.

A adaptação da cultura ao meio de acetato de sódio foi acompanhada pela medida de sólidos voláteis em suspensão (SVS), pois por meio deste parâmetro pode-se verificar se está ocorrendo morte celular (Tabela 4.2).

Tabela 4.2- Experimentos realizados para a adaptação da cultura mista – M<sub>2</sub>

Conc. Inicial de Cr(VI) (mg/L)	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
	SVS (mg/L)	SVS (mg/L)	SVS (mg/L)
58,82	1510 ± 4,53	1624 ± 8,51	1636 ± 12,15
105,26	1470 ± 6,85	1482 ± 8,97	1489 ± 6,79
132,28	1026 ± 12,20	1048 ± 10,34	1054 ± 8,78
181,28	926,67 ± 15,4	936 ± 9,45	938 ± 11,26

Analisando a Tabela 4.2 considerou-se que a cultura mista já se encontrava adaptada após o terceiro cultivo, onde foi verificado um pequeno crescimento na biomassa para todas as concentrações iniciais de cromo hexavalentes adicionadas aos meios.

#### 4.2 – Determinação da Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Conforme descrito no item 3.8.1, os experimentos iniciaram com a injeção de traçador na entrada do reator por meio de um degrau positivo. As Figuras 4.1 a 4.3 apresentam o comportamento do traçador para a distribuição cumulativa F(t) em diferentes números de Reynolds (Re). A velocidade do fluido diminui com o aumento de tempo de residência considerado, logo o Re também diminui para cada caso (0,5; 8 e 24 h), pois este número é diretamente proporcional à velocidade de escoamento do líquido. Para menores valores de Re, tem-se um regime que se aproxima do laminar e mais adequado para operações em filtros biológicos.

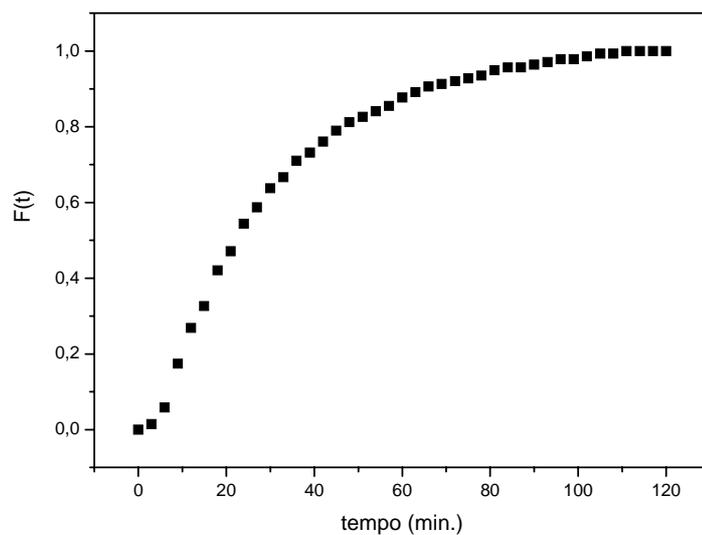


Figura 4.1- Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m<sup>3</sup>. Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 49,40.

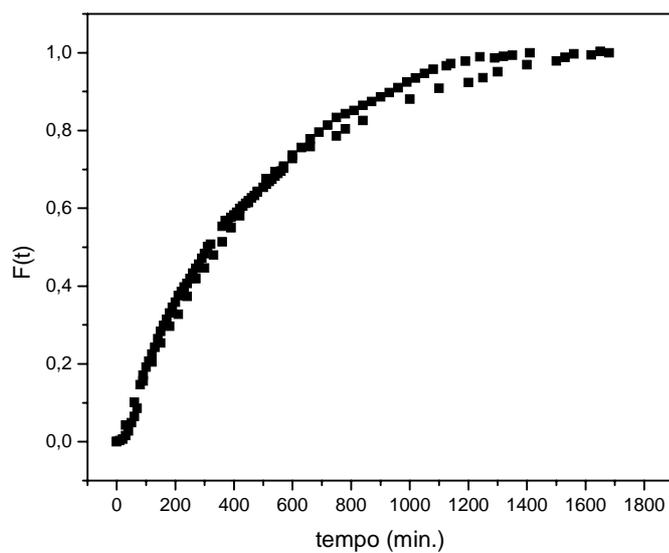


Figura 4.2 - Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m<sup>3</sup>. Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 3,03.

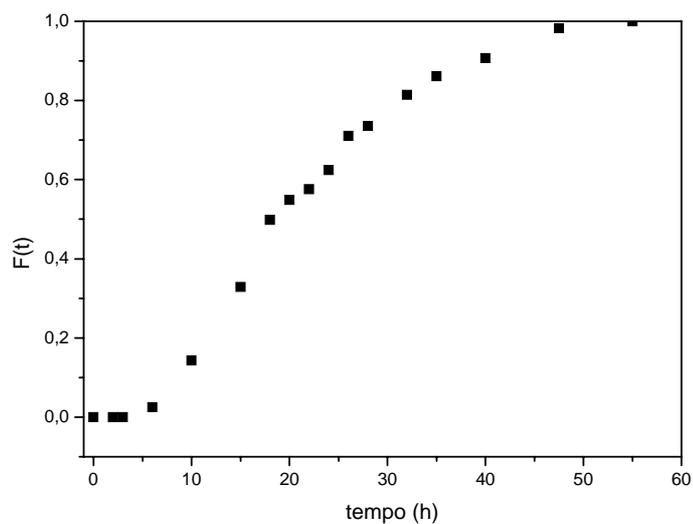


Figura 4.3 - Resposta experimental para injeção no biofiltro do traçador cloreto de sódio 5,85 kg/m<sup>3</sup>. Fluido de trabalho água 25 °C, Re = 1,06.

As curvas de distribuição cumulativa para os três tempos médios de residência utilizados nos experimentos na forma adimensional podem ser visualizadas na Figura 4.4. Estas distribuições cumulativas forneceram as curvas  $E(\Theta)$  (derivada primeira da função  $F(\Theta)$ ) necessárias ao cálculo da variância e conseqüentemente do coeficiente de dispersão axial. As curvas  $E(\Theta)$  para as três condições estudadas estão representadas na Figura 4.5.

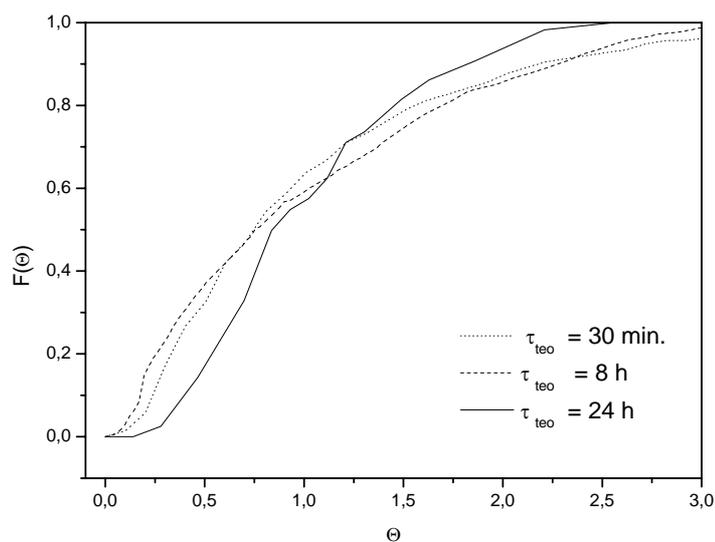


Figura 4.4- Distribuições cumulativas adimensionais

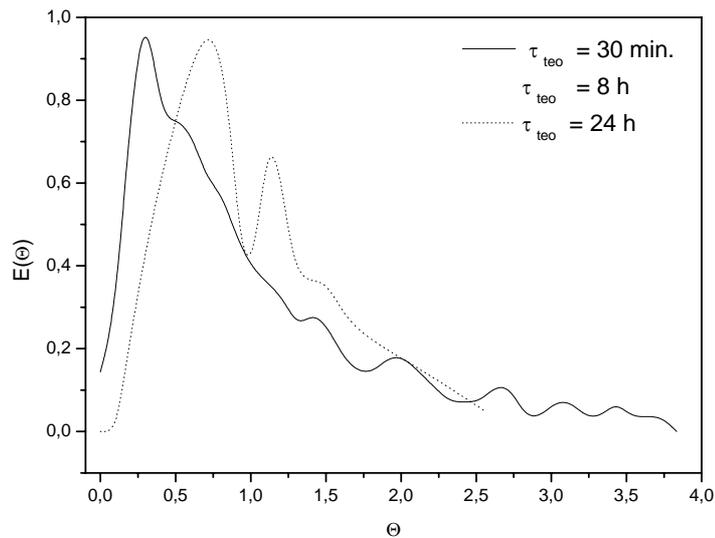


Figura 4.5 - Distribuição  $E(\Theta)$  para os três diferentes tempos de residência estudados.

A partir das curvas de distribuições cumulativas, calculou-se o tempo médio de residência considerando a área acima da curva definida por  $F(\Theta)$  em função de  $\Theta$ . Os valores obtidos para estes parâmetros foram comparados com os tempos de residência teóricos definidos pela razão entre o volume e vazão, conforme Equação 3.2.

As variâncias para cada experimento foram calculadas utilizando a Equação 3.3 e o coeficiente de dispersão axial pela Equação 3.11. Na Tabela 4.4 encontram-se os valores estimados para os tempos de residência ( $\tau$ ), variância ( $\sigma^2$ ), Peclet ( $Pe$ ) e coeficiente de dispersão axial ( $D_{ax}$ ).

Tabela 4.3 – Valores estimados para os parâmetros de residência, variância, Peclet e coeficiente de dispersão axial.

$\tau_{teo}$ (h)	$\tau$ (h)	Desvio (%)	$\sigma^2$	$\sigma_\theta^2$	$Pe$	( $cm^2/s$ )
0,5	0,48	4,0	0,15	0,65	3,85	1,35
8,0	6,85	14,4	39,27	0,84	3,12	0,102
24,0	21,5	10,4	156,60	0,23	11,91	$8,89 \times 10^{-3}$

Os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR indicam um comportamento distante do ideal para o biofiltro utilizado e também são característicos de formação de curtos-circuitos (by-pass) no reator. Este escoamento não ideal com formação de

curtos-circuitos também pode ser visualizado no comportamento das distribuições cumulativas (Figura 4.4).

No caso do menor tempo de residência em que se trabalha com a maior vazão tiveram-se os maiores valores para o coeficiente de dispersão axial, indicando neste caso um maior desvio do escoamento pistão. Além disso, os altos valores encontrados para os coeficientes de dispersão axial nos menores tempos de residência indicam um escoamento nos filtros do tipo mistura, o que é consubstanciado pelos valores encontrados para a variância. O tempo de detenção hidráulico de 24 horas, estudado é o recomendado pela NBR 7229/1982 para operação de filtros biológicos.

### **4.3 - Testes preliminares**

#### **4.3.1-Avaliação da influência do pH na redução de Cr (VI) a Cr (III) nos meios M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>**

O cromo possui vários estados de valência sendo o cromo III e o cromo VI estáveis nas condições ambientais. Os resultados dos ensaios realizados para a verificação da influência do pH na estabilidade do cromo hexavalente estão apresentados na Tabela 4.3. Para M<sub>1</sub> a concentração de cromo (VI) usada foi de 90 mg/L, e para M<sub>2</sub> ;5 mg/L.

Nota-se pelos resultados apresentados na Tabela 4.3, que com exceção do pH de 4 em M<sub>1</sub>, no meio de levedura residual, a concentração de cromo (VI) permaneceu constante. Isto indica que o pH não influenciou na concentração do cromo hexavalente, influenciando apenas na sua forma de ionização, já que o Cr (VI) pode existir sob várias formas em solução aquosa, dependendo das características da solução e de seu pH

Tabela 4.4 - Concentração de cromo (VI) em função do pH para os meios estudados

pH	Concentração de Cr (VI) (mg/L)		pH	Concentração de Cr (VI) (mg/L)	
	M <sub>1</sub>			M <sub>2</sub>	
4,0	60,71 ± 3,15		5,0	5,03 ± 1,05	
5,0	90,00 ± 2,10		5,5	5,14 ± 1,20	
6,0	91,03 ± 3,39		6,0	5,49 ± 1,62	
7,0	90,00 ± 3,51		6,5	5,33 ± 1,42	
8,0	87,72 ± 4,32		7,0	5,25 ± 1,71	
8,5	93,87 ± 4,10		7,5	5,35 ± 1,56	
-	-		8,0	5,41 ± 1,64	
-	-		8,5	5,00 ± 1,35	

A concentração relativa destes íons em uma solução ou água contaminada depende do pH do meio e da concentração de Cr (VI). O  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  somente é encontrado em solução quando o valor do pH é muito baixo. O  $\text{CrO}_4^{2-}$  é o íon dominante em valores de pH superiores a 6,5. Abaixo disso, o  $\text{HCrO}_4^-$  é preponderante para concentrações baixas de Cr (VI). O  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é a espécie dominante, em valores de pH menores que 6,5, quando a concentração de Cr (VI) é superior a 8,830 g/L (EPA, 1994). O baixo valor encontrado de cromo hexavalente em pH 4 indica que o mesmo foi reduzido provavelmente a cromo trivalente, uma vez que em meio aquoso, o Cr (III) pode ser encontrado em valores de pH menores do que 4,5, e no meio ambiente, pode ser reduzido a Cr (III) por substâncias como o  $\text{Fe}^{+2}$  e os ácidos húmicos e flúvicos, por exemplo.

Entretanto, o processo inverso, a oxidação do Cr (III) a Cr (VI), somente é promovida pela ação do oxigênio e do dióxido de manganês (EPA, 1994). Desta forma, para evitar que ocorra a redução do cromo hexavalente por outra forma que não por via biológica deve-se trabalhar em pHs com valores superiores a 5.

#### 4.3.2 - Experimentos preliminares no biorreator

Os resultados preliminares de concentração de cromo VI para o Experimento 1 são encontrados na Tabela 4.5.

O objetivo deste primeiro experimento foi avaliar o comportamento transiente do reator com relação à remoção de cromo hexavalente, perdas de biomassa e concentração de matéria orgânica no meio.

O tempo de operação que deveria ser de 12 h terminou em 7 h por problemas operacionais. Devido à operação não ter atingido o estado estacionário não foi possível quantificar os valores reais para a remoção de cromo hexavalente.

Pela análise de sólidos voláteis em suspensão (SVS), verificou-se uma perda de biomassa não aderida ao suporte, provavelmente devido ao tempo insuficiente de fixação do lodo no biorreator (28 dias), antes do início de operação do mesmo. Outro problema ocorrido neste primeiro experimento deve-se a este ter sido realizado em pH 4, no qual tem-se conversão química do cromo hexavalente. A partir deste ensaio optou-se por não estudar o comportamento transiente do biorreator e os experimentos passaram a ser avaliados somente no estado estacionário. Os valores encontrados de DQO, para entrada no tempo 0 e saída no tempo 7 h foram de 3346,37 mg/L e 1442,4 mg/L, respectivamente.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o primeiro experimento em reator.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Ponto</b>	<b>Concentração de Cr(VI) (mg/L)</b>	<b>Sólidos voláteis (mg/L)</b>
0	Entrada	5,00	-
	Entrada	5,00	-
	1	1,64	-
	2	0,21	-
	3	0,23	-
	Saída	0,25	730 ± 12,83
4	Entrada	5,00	-
	1	1,60	-
	2	0,15	-
	3	0,16	-
	Saída	0,16	418 ± 15,74
6	Entrada	5,00	-
	1	1,54	-
	2	0,57	-
	3	0,21	-
	Saída	-	485 ± 12,10
7	Entrada	5,00	-
	1	0,61	-
	2	0,18	-
	3	0,16	-
	Saída	0,15	562 ± 121,62

Os resultados de remoção de cromo hexavalente para o Experimento 2 estão na Tabela 4.6. O resultado de remoção obtido neste experimento após 12 h de operação foi baixo e, portanto, a partir deste experimento todos os outros foram realizados para um tempo de detenção hidráulico de 24 h.

Tabela 4.6 - Resultados de cromo VI para o segundo experimento preliminar.

<b>Duração do experimento</b>	<b>Ponto de coleta</b>	<b>Concentração de Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>Remoção de cromo (VI) (%)</b>
12 h	Entrada	90,00	-
	1	81,01	10,00
	2	82,71	8,10
	3	69,90	22,33
	Saída	67,17	25,37

O terceiro experimento foi realizado na concentração de Cr (VI) de 90 mg/L, pH de 7, tempo de operação de 28 h e tempo de detenção hidráulico de 24 h (Tabela 4.7). Os resultados deste ensaio empregando o meio de levedura residual apresentaram uma remoção de cromo hexavalente melhor que a obtida com tempo de residência de 8 h, mas ainda muito distante dos limites exigidos pela legislação para descarga de Cr (VI) no ambiente, que é de, no máximo, 0,1 mg/L Cr (VI) (Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008).

Tabela 4.7 - Resultados de cromo VI para o terceiro experimento preliminar

<b>Duração do experimento</b>	<b>Ponto de coleta</b>	<b>Concentração de Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>Remoção de cromo (VI) (%)</b>
28 h	Entrada	90,50	-
	1	70,49	22,11
	2	71,97	20,47
	3	60,82	32,79
	Saída	58,45	35,41

Os valores obtidos para DQO na entrada e saída do biofiltro foram de 4038,72 mg/L e 2404,00 mg/L, respectivamente, representando uma redução de 40,48 % na carga orgânica do efluente sintético. Este valor é considerado baixo, pois o efluente do reator ainda apresenta uma carga orgânica muito elevada, necessitando assim de um tratamento adicional para posterior descarte. A concentração de SVS na saída do reator foi de 178 mg/L, um valor baixo indicando uma perda muito pequena dos microrganismos aderidos ao meio filtrante.

DERMOU et al. (2005), DERMOU e VAYENAS (2007) e MASSARA et al. (2008) utilizaram meios com acetato de sódio para estudar a redução enzimática do cromo hexavalente a cromo trivalente e encontraram remoções de aproximadamente 100%. Estes meios possuem uma baixa carga orgânica (DQO ~ 400 mg/L). Desta forma, fez-se uma nova adaptação dos microrganismos já adaptados ao cromo para o meio de acetato de sódio e em seguida realizou-se o quarto experimento preliminar. Este experimento foi realizado nas seguintes condições: concentração de Cr (VI) de 90 mg/L, pH de 7, tempo de operação de 30 h e tempo de detenção hidráulico de 24 h. Os resultados para este experimento estão na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados de Cromo VI para o quarto experimento preliminar

<b>Duração do experimento</b>	<b>Ponto de coleta</b>	<b>Concentração de Cr (VI)(mg/L)</b>	<b>Remoção de cromo (VI) (%)</b>
	Entrada	89,80	-
30 h	1	43,00	52,11
	2	37,55	58,18
	3	33,09	63,15
	Saída	26,68	70,29

O quarto experimento realizado no bioreator com o meio de acetato de sódio apresentou uma remoção de cromo hexavalente igual a maior encontrada pela melhor cultura selecionada por SHUKLA e RAI (2006), em torno de 70%.

Os valores de DQO de entrada e saída foram de 776,64 mg/L e 436,95, respectivamente, demonstrando uma baixa remoção de carga orgânica ao empregar o meio com acetato de sódio (43,74%). Não foi possível quantificar o valor da concentração dos SVS devido à pequena quantidade de microrganismos presentes no efluente.

Perante o bom resultado encontrado na redução de cromo hexavalente neste experimento, buscou-se otimizar a redução do cromo VI pela realização de um delineamento composto central (DCC).

#### 4.4 - Delineamento composto central

Os resultados de remoção de  $C_{Cr(VI)}$  obtidos no DCC a partir das variáveis estudadas; pH e concentração inicial de Cr (VI) encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Resultados de remoções de  $C_{Cr(VI)}$  a partir da variação do pH e da concentração de cromo hexavalente inicial após 48 horas de operação.

Experimento	pH	$C_{Cr0}$ (mg/L)	Remoção de $C_{Cr(VI)}$ (%)
1	5,5 (-1)	15 (-1)	60,20
2	5,5 (-1)	165 (+1)	30,00
3	8 (+1)	15 (-1)	43,7
4	8 (+1)	165 (+1)	15,40
5	5,31 (- $\alpha$ )	90 (0)	30,2
6	8,18 (+ $\alpha$ )	90 (0)	16,9
7	6,75 (0)	3,94 (- $\alpha$ )	92
8	6,75 (0)	176,06 (+ $\alpha$ )	26,7
9 (C)	6,75 (0)	90 (0)	33,4
10 (C)	6,75 (0)	90 (0)	30,10
11 (C)	6,75 (0)	90 (0)	29,40

A concentração de inóculo é considerada uma variável relevante ao processo estudado, contudo ela não foi incluída no delineamento devido à dificuldade de medida desta variável.

Fixou-se a duração de cada experimento em 48 h. Tempos maiores foram testados em ensaios preliminares e não foi verificada significativa redução no cromo. Da mesma forma, em tempos menores de operação, nota-se que o regime ainda não entra em estado estacionário e a redução de cromo não é satisfatória.

Nota-se na Tabela 4.9, que o aumento da remoção está relacionado à diminuição na concentração de cromo inicial e pouco influenciado pela variação de pH na faixa estudada.

Assim, no presente estudo a concentração de cromo hexavalente é a variável do processo mais importante, já que na condição de  $C_{Cr0} = 3,94$  mg/L foi obtido o valor máximo de remoção de cromo (VI). DERMOU et al. (2007) encontraram em seu estudo remoções de 100% para concentrações iniciais de cromo hexavalente de 5 e 30 mg/L, utilizando filtros biológicos com operação em batelada agitada em reciclo.

De acordo com a Tabela 4.9, foi observado que quanto maior for o pH menor é a remoção de cromo (VI), ou seja, o aumento desta variável gera uma diminuição no valor deste atributo.

#### 4.4.1 – Análise de regressão dos resultados obtidos para a remoção de Cr (VI) a partir das variáveis estudadas

A determinação dos parâmetros significativos foi realizada por um teste de hipótese utilizando um t de student com nível de significância de 10%, sendo desconsiderados, para todos os resultados obtidos de remoção de cromo (VI), os parâmetros que apresentam nível de significância maior que este valor. O coeficiente de determinação quadrático  $R^2$ , também foi utilizado para a resposta, a fim de verificar a significância ou não do modelo ajustado.

Uma regressão múltipla foi realizada no programa *Statistica 7.0* e obteve-se a Equação Completa 4.1 para a remoção de cromo hexavalente.

$$\text{Remoção de cromo(\%)} = 32,7723 - 7,0242X_1 - 10,0244X_1^2 - 20,1149X_2 + 17,1812X_2^2 + 0,4750X_1X_2 \quad (4.1)$$

A Tabela 4.10 mostra os resultados da regressão múltipla para remoção de cromo hexavalente, com todas as variáveis e seus respectivos coeficientes e níveis de significância.

Tabela 4.10 - Resultados da regressão múltipla completa para a remoção de cromo hexavalente.

Fatores	Coefficientes	Nível de significância (p)
Constante ( $\beta_0$ )	+32,7723	0,001256
$X_1$ (pH)	-7,0242	0,104760
$X_2$ (Ccr)	-20,1149	0,002383
$X_1^2$ (pH <sup>2</sup> )	-10,0244	0,096597
$X_2^2$ (Ccr <sup>2</sup> )	+17,1812	0,017314
$X_1 X_2$ (pH/ Ccr)	+0,4750	0,921299
$R^2 = 0,91286$		

Da Tabela 4.10 foi eliminada a interação  $X_1X_2$  (pH/conc. de cromo (VI) inicial), que se apresentou insignificante ao processo.

A Tabela 4.11 apresenta apenas as variáveis significativas com seus respectivos coeficientes e níveis de significância, juntamente com o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

Tabela 4.11 - Resultados da regressão para a remoção de cromo hexavalente.

Fatores	Coefficientes	Nível de significância (p)
Constante ( $\beta_0$ )	+32,7723	0,000377
$X_1$ (pH)	-7,0242	0,073552
$X_2$ ( $C_{Cr(VI)}$ )	-20,1149	0,000812
$X_1^2$ (pH <sup>2</sup> )	-10,0244	0,066831
$X_2^2$ ( $C_{Cr}^2$ )	+17,1812	0,008678
$R^2 = 0,913$		

Pode ser observado pela Tabela 4.11 que a variável isolada  $X_2$  exerceu maior influência no processo.

A equação empírica ajustada que representa a remoção de cromo hexavalente está descrita na Equação 4.2.

$$\text{Remoção de cromo(\%)} = 32,7723 - 7,0242X_1 - 10,0244X_1^2 - 20,1149X_2 + 17,1812X_2^2 \quad (4.2)$$

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido após o ajuste foi de 0,913 indicando que os resultados foram justificados pela equação empírica proposta com 91% da variabilidade dos dados.

Observa-se pela Equação 4.2, que a remoção de cromo foi influenciada pelas variáveis isoladas  $X_1$  (pH) e  $X_2$  ( $C_{Cr}$ ). O sinal negativo do coeficiente da variável  $X_1$  nesta equação indica, que em maiores valores de pH, menores são os valores de remoção de cromo (VI), isto é, o aumento desta variável gera uma diminuição no valor da resposta.

Isto pode ser verificado nas condições dos experimentos 5, 6, 7 e 8. Verifica-se que o aumento do pH de 5,31 para 8,18, mantendo fixa a concentração inicial de Cr (VI) em 90 mg/L, proporcionou uma diminuição considerável na remoção de Cr (VI) que passou de 30,2 para 16,9%. O mesmo comportamento foi verificado ao aumentar a concentração de cromo inicial de 3,94 para 176,06 mg/L, que proporcionou uma diminuição mais efetiva na remoção de Cr (VI), passando de 92 para 26,7%.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o comportamento dos resíduos. Verifica-se que a distribuição dos resíduos foi aleatória, em torno de zero e sem nenhuma tendência, e os valores observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

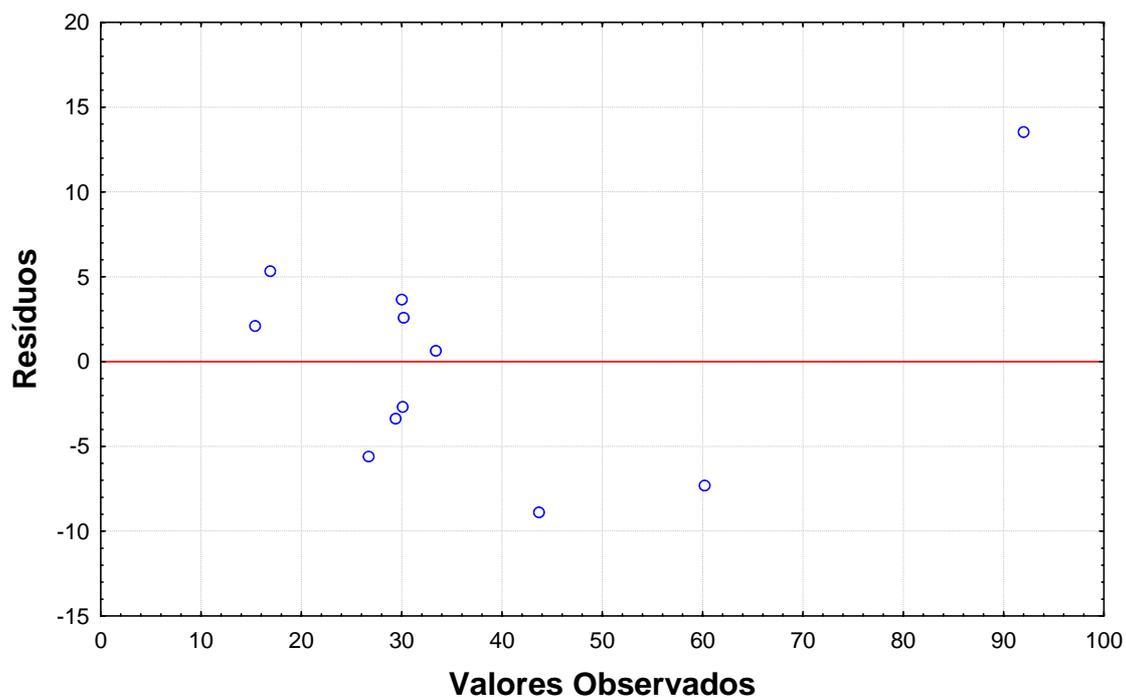


Figura 4.6 – Distribuição dos resíduos relativa à Redução de cromos.

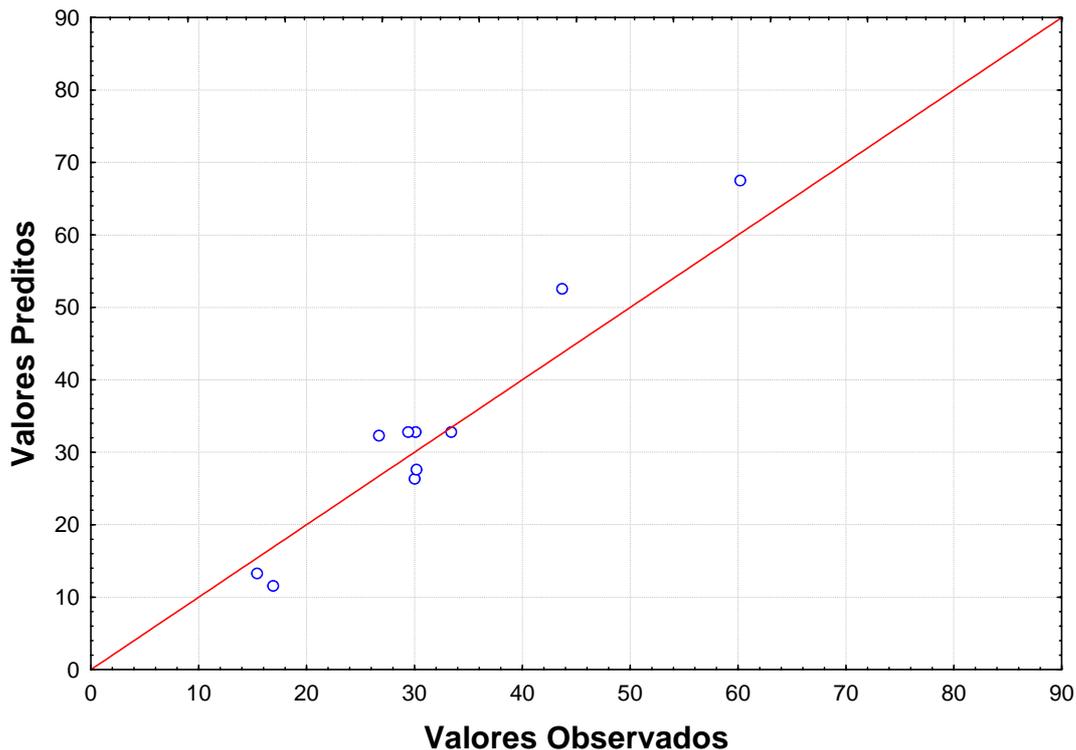


Figura 4.7 – Valores preditos em função dos observados referentes à redução de cromo

Com a equação completa 4.1 foi calculado o ponto estacionário para a remoção de cromo hexavalente, utilizando um algoritmo implementado no *software Maple release 9.5*. Os valores codificados para  $X_1$  e  $X_2$  foram de -0,34 e 0,59, respectivamente.

Valores de  $\lambda$ 's referentes à remoção de cromo hexavalente indicaram ( $\lambda_1 = -10,0265$  e  $\lambda_2 = 17,1833$ ) que esta resposta possui um ponto de sela.

Usando um algoritmo semelhante ao realizado anteriormente, no programa *software Maple release 9.5*, calculou-se os  $X'$  correspondentes à maximização da resposta para a remoção de cromo (VI), utilizando a forma canônica  $Y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2$ . No ponto estacionário as coordenadas  $X_1$  e  $X_2$  estão dentro da região experimental. Desta maneira os pontos de sela são:  $X_1 = -0,39$  e  $X_2 = -1,14$ .

Com as equações de codificação (3.13) e (3.14), obteve-se os valores reais para as variáveis  $X_1$  e  $X_2$  no ponto de otimização.

$$\text{pH} = 6,26;$$

$$C_{Cr0} = 3,94 \text{ mg/L.}$$

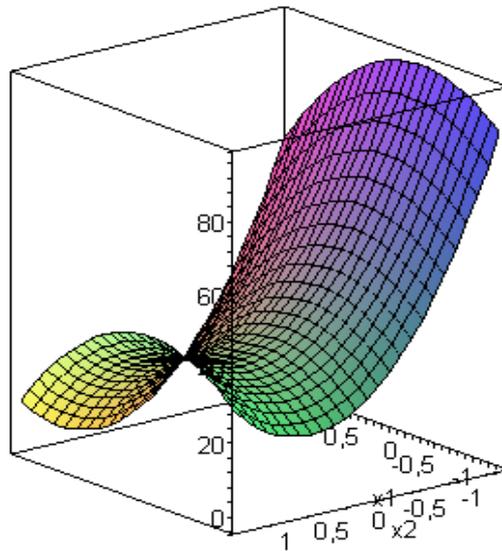


Figura 4.8 – Ponto de sela indicando a região ótima.

A partir da Equação 4.2 obteve-se a superfície de resposta e as curvas de contorno, as quais estão respectivamente apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10. Estas figuras mostram a região de otimização das variáveis em suas forma real, em relação à resposta redução de cromo hexavalente.

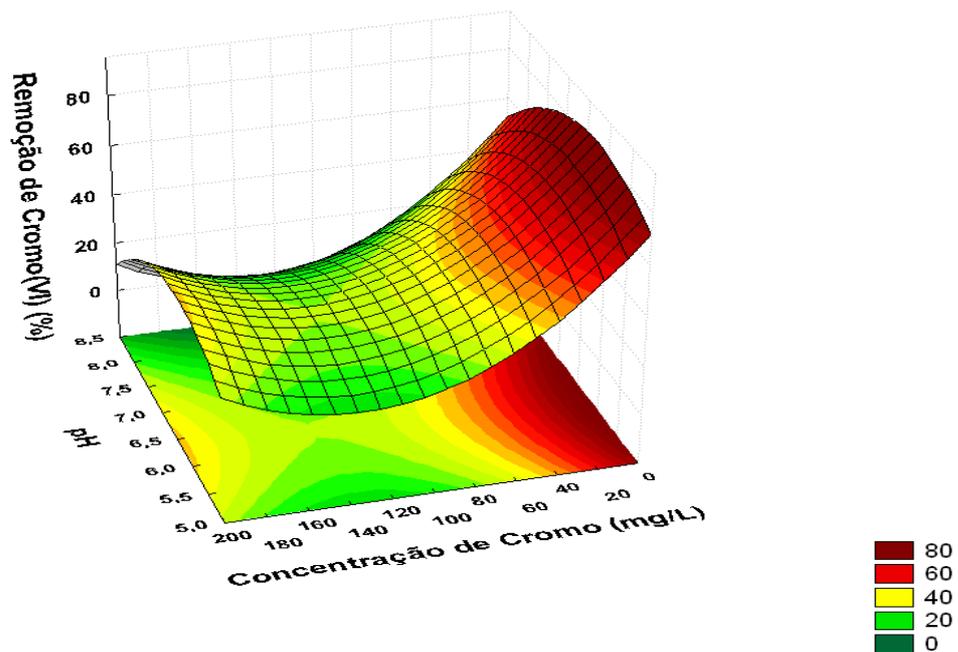


Figura 4.9 - Superfície de resposta da remoção de cromo hexavalente em função da concentração de cromo inicial e do pH.

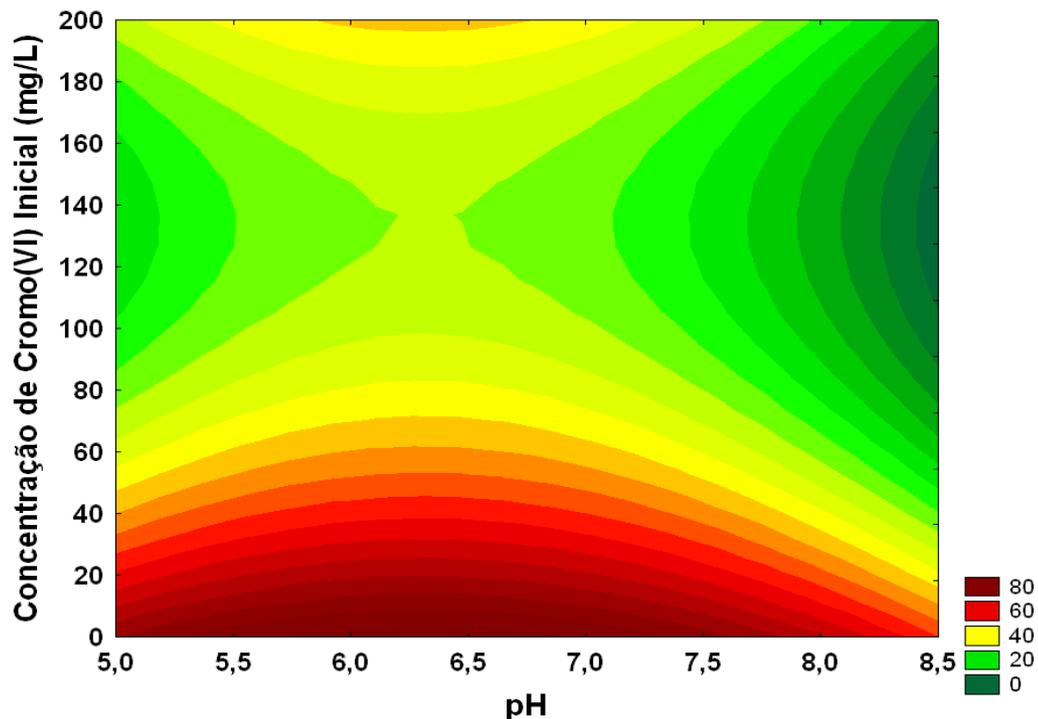


Figura 4.10 - Curvas de contorno em função do pH e da concentração de cromo (VI) inicial para a remoção de cromo hexavalente.

Constata-se na Figura 4.10 que aumentando a concentração de cromo (VI) inicial acarreta em uma diminuição da remoção do mesmo. Nota-se também que a máxima remoção de cromo foi obtida para o valor de pH próximo a 6 e a concentração de cromo inicial próxima a 5 mg/L. Além disso, pelas Figuras 4.9 e 4.10, verifica-se a existência de uma região em que a remoção de cromo hexavalente é mais efetiva, na qual se encontra uma faixa de combinações de pH (5 a 7,5) e concentração de cromo(VI) inicial (0 a 12 mg/L). A partir desta análise, sabe-se qual variação de pH e de concentração de cromo (VI) manterá o processo na condição otimizada dentro da faixa estudada.

#### 4.5 - Resultados das análises de remoção de matéria orgânica (DQO)

As análises de DQO foram realizadas para os experimentos 1, 2, 3 e 7 da matriz de delineamento, com finalidade de acompanhar a remoção de matéria-orgânica. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Resultados de Remoção de Matéria Orgânica.

Experimento	Ponto de coleta	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)
1	Entrada	420,15	-
	Saída	198,06	52,86
2	Entrada	788,16	-
	Saída	409,76	48,69
3	Entrada	509,78	-
	Saída	251,7	50,63
7	Entrada	412,32	-
	Saída	174,88	57,59

#### 4.6 – Resultados das análises de cromo total

As análises de cromo total foram realizadas para os experimentos 2, 3 e 5 da matriz de delineamento, com objetivo de acompanhar a remoção de matéria-orgânica. Os resultados para as análises de cromo total estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Resultados de cromo total

Experimento	Ponto de coleta	Concentração de cromo total (mg/L)	Concentração de cromo VI (mg/L)	Concentração de cromo III (mg/L)
2	Entrada	14,98 ± 0,51	15,34	-
	1	11,95 ± 1,27	11,023	0,927
	2	14,98 ± 1,63	7,58	7,4
	3	-	7,17	--
	Saída	11,87 ± 2,87	6,11	5,76
3	Entrada	15,1	14,90 ± 0,12	-
	1	13,76	12,947 ± 0,93	0,813
	2	14,90	10,74 ± 2,27	4,16
	3	11,94	8,74 ± 0,053	3,2
	Saída	9,04	8,37 ± 0,055	0,67
5	Entrada	89,48	89,83	-
	1	90,05	77,75	12,3
	2	85,64	73,68	10,96
	3	-	65,25	-
	Saída	86,94	62,7	24,24

#### 4.7 – Modelagem da remoção de cromo hexavalente

A modelagem para verificar a variação da concentração de cromo hexavalente ao longo do reator (estado estacionário), foi realizada utilizando os experimentos do ponto central do DCC. Todos os experimentos de remoção de cromo (VI) realizados tiveram a concentração de cromo medida ao longo do reator. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Concentração de cromo hexavalente ao longo do reator para os 11 experimentos do Delineamento Composto Central.

<b>Ponto de coleta</b>	<b>Concentração de cromo VI (mg/L)</b>			
Entrada	15,34	91,01	176,06	165,42
1	11,023	80,182	161,91	155,3
2	7,58	72,716	143,2	146,56
3	7,17	65,53	125,35	141,01
Saída	6,11	63,62	123,85	139,94
Entrada	14,90 ± 0,12	89,58	165	90,1
1	12,947 ± 0,93	82,58	149,44	86,2
2	10,74 ± 2,27	69,08	135,78	79,31
3	8,74 ± 0,053	64,708	117,43	75,1
Saída	8,37 ± 0,055	63,24	115,5	74,79
Entrada	89,83	90,22	3,94	-
1	77,75	75,465	1,55	-
2	73,68	65,485	0,72	-
3	65,25	62,345	0,4	-
Saída	62,7	60,09	0,32	-

A identificação paramétrica foi obtida utilizando os dados experimentais e seguindo o procedimento descrito no item 3.11. O modelo utilizado foi composto pelas Equações (3.15), (3.16) e (3.22). Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos foram:

$$V_m = 1,35 \text{ mg/Lh};$$

$$K_m = 3,34 \text{ mg/L};$$

A Figura 4.11 mostra o resultado do ajuste ao modelo proposto.

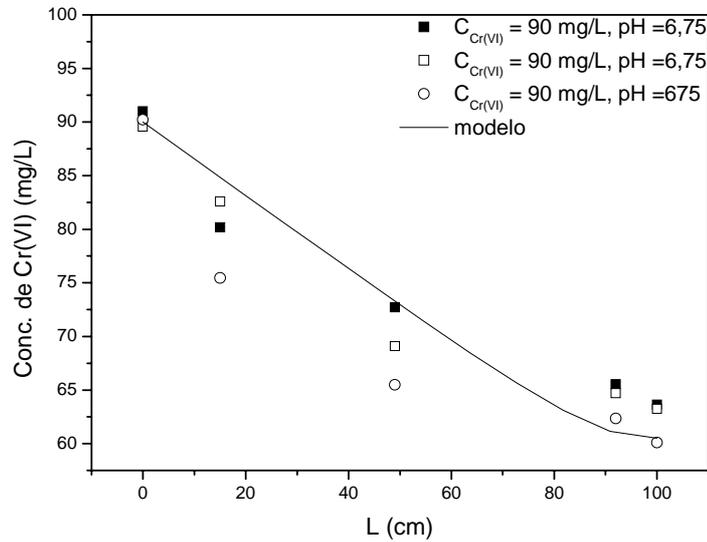


Figura 4.11 - Evolução ao longo da posição da concentração de cromo hexavalente no biorreator para a concentração inicial de Cr (VI) de 90 mg/L. Os símbolos representam os resultados experimentais e a linha o resultado do modelo proposto pelas equações (3.17), (3.18) e (3.24).

O ajuste do modelo mostra que a condição de contorno proposta para a condição inicial e recomendada para este tipo de processo não conseguiu descrever bem o comportamento na entrada do reator, mas o modelo descreve de maneira satisfatória o comportamento da concentração de cromo (VI) ao longo do biorreator.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou as seguintes conclusões:

- Nos ensaios preliminares de adaptação dos microrganismos, para as quatro concentrações estudadas, verificou-se uma diminuição na concentração de cromo (VI). Notou-se que as maiores remoções ocorreram para a concentração inicial de cromo hexavalente de 58,82 ( $\mu\text{g/mL}$ );
- Os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR indicaram um comportamento distante do ideal para o biofiltro utilizado e foi verificada a formação de curtos-circuitos (by-pass) no reator;
- No ensaio realizado para a verificação da influência do pH na concentração de cromo hexavalente, foi observado que o pH, em valores maiores que 5, não exerce influência significativa sobre a concentração de cromo hexavalente na faixa estudada.;
- O resultado de remoção obtido no segundo experimento preliminar (concentração inicial de cromo hexavalente igual a 90 mg/L, pH 7 e  $\tau$  de 8 h) após 12 h de operação foi baixa e, portanto, a partir dele todos os outros foram realizados para um tempo de detenção hidráulico de, no mínimo, 24 h;
- Os resultados do terceiro ensaio preliminar (concentração inicial de cromo hexavalente igual a 90 mg/L, pH 7 e  $\tau$  de 24 h) apresentaram uma remoção de cromo hexavalente melhor que a obtida com tempo de residência de 8 h, mas ainda muito distante dos limites exigidos pela legislação;

- O quarto experimento realizado no bioreator (concentração inicial de cromo hexavalente igual a 90 mg/L, pH 7 e  $\tau$  de 24 h com o meio de acetato de sódio) apresentou uma remoção de cromo hexavalente igual a 70,29%. Devido ao bom resultado encontrado, buscou-se otimizar a redução do cromo VI pela realização de um DCC;
- Nota-se pela análise do DCC, que a concentração de cromo hexavalente foi a variável mais importante do processo, já que na condição de  $C_{Cr0} = 3,94$  mg/L (menor concentração utilizada) foi obtido o valor máximo de remoção de cromo (VI);
- A modelagem realizada para verificar a variação da concentração de cromo hexavalente ao longo do reator (estado estacionário) mostrou que o ajuste do modelo aos dados de entrada do reator não foi satisfatório, mas o modelo descreve bem o comportamento da concentração de cromo (VI) ao longo do biorreator.

## **CAPÍTULO 6**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Após a análise dos resultados obtidos, ficam como sugestões:

- Utilizar outros tipos de recheio;
- Testar novas configurações de reator e regimes de operação;
- Empregar novos meios de cultura que possuem alta capacidade de biorredução..

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADERHOLD D, WILLIAMS CJ, EDYVEAN RGJ. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. Biores Technol 1996; 58: 1-6.

AKSU Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in batch system: effect of temperature. Sep Pur Technol 2001; 21: 285 – 294.

ALAM, M. M., Bioreduction of hexavalent chromium: flow-through column experiments and reactive transport modeling. Dissertation to DOCTOR OF PHILOSOPHY in Civil Engineering WASHINGTON STATE UNIVERSITY, Department of Civil and Environmental Engineering, august 2004.

AMORIM, W. B., Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 102 p. Dissertação (Mestrado)

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R.; ALÉM SOBRINHO, P.; CHERNICHARO, C. A. L.; NOUR, E. A. Filtros Anaeróbios (pp. 139-154) in Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. CAMPOS, J. R. (Coordenador) et all. Rio de Janeiro: ABES - Projeto PROSAB. 464 p. 1999b.

ANDRADE NETO, C. O.; PEREIRA M. G.; SANTOS, H.R.; MELO, H.N.S. Filtros Anaeróbios de Fluxo Descendente Afogados, com Diferentes Enchimentos. ANAIS DO 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Rio de Janeiro/RJ, ABES, p27-36. 1999c.

ANDRADE NETO, C. O.; MELO, H. N. S. e LUCAS FILHO, M.. Filtros Anaeróbios com Fluxo Ascendente e Fluxo Descendente. p.185-192. In: Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos. CHERNICHARO, C. A. L. (Coordenador). Belo Horizonte, Projeto PROSAB. 2000.

APHA, AWWA and WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 1989.

BADAR, U., AHMED, N., BESWICK, A. J., PATTANAPIITPAISAL, P. & MACASKIE, L.E., Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal contaminated sites of Karachi, Pakistan, Biotechnology Letters 22: 829–836, 2000.

BERGAMASCO, R. O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos, Campinas, SP, Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas (1996).

BLANCO A, SANZ B, LLAMA MJ and SERRA JL. Biosorption of heavy metals to immobilised Phormidium lamosum biomass. J Biotechnol 1999; 69:227-240.

BOSCO, S. M. D., Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 33 p. Dissertação (Mestrado)

CAMARGO, F.A.O., OKEKE, B.C., BENTO, F.M., FRANKENBERGER, W.T. Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate, Appl. Soil Ecol. 29, 193–202, 2005.

CARVALHO E.H. Filtros Biológicos Anaeróbios: conceitos básicos, projeto e desenvolvimento.(Dissertação de mestrado), Asocial de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, 1994, p. 280.

CARVALHO, A.P., MEIRELES, L.A., MALCATA, F.X., Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. Biotechnol. Prog. 22, 2006, 1490–1506.

CHEN, S.L., LI, F., QIAO, Y., YANG, H.G., DING, F.X., Integrated airlift bioreactor system for on-site small wastewater treatment. Water Sci. Technol. 51, 2005, 75–83.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG . Belo Horizonte. 246p. 1997.

CHIANG C-F., DAGUE R.R. Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors. Water Environmental Research, v. 64, n. 2, 1992, p. 141-149.

CHIRWA, E.M.N., WANG, Y., Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor, Environ. Sci. Technol. 31 ,1997, 1446–1451.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 147 p. Tese (Doutorado)

COUTO, L. C. C.; FIGUEIREDO, R. F. de. Filtro Anaeróbio com Bambu para Tratamento de Esgotos Domésticos. Revista Ingenieria Sanitaria, AIDIS. Vol. XLVII, Nº 1, Jan-Mar., p.77-81. 1993.

DA COSTA ACA, DE FRANÇA FPb. The use of seaweeds as immobilization supports for microorganisms in continuous cadmium biosorption. Biotech Techn 1996; 10(10): 761-766. b

DA COSTA ACA, DE FRANÇA FP. Biosorption of zinc, cadmium, and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. Bioseparation 1997; 6: 1-7.

DENG, L., ZHANG, Y., QIN, J., WANG, X. e ZHU, X., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida* Minerals Engineering 22 (2009) 372–377.

DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V.; Biological chromium(VI) reduction using a trickling filter, Journal of Hazardous Materials B126, 78–85, 2005.

DERMOU, E.; VELISSARIOU, A.; XENOS, D.; VAYENAS, D.V., Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types, Desalination 211 156–163, 2007.

DÖNMEZ GÇ, AKSU Z, ÖZTÜRK A, KUTSAL T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Proc Biochem 1999; 34: 885 – 892.

ELANGOVAN, R.; PHILIP, L e CHANDRARAL, K. Hexavalent Chromium Reduction by Free and Immobilized Cell-free Extract of Arthrobacter rhombi-RE, Appl Biochem Biotechnol, Publicação online Janeiro de 2009.

ESPOSITO A, PAGNANELLI F, LODI A, SOLISIO C, VEGLIÒ. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: na equilibrium study at different pH and biomass concentrations. Hydrometallurgy 2001; 60: 129 – 141.

FEIN, J.B., FOWLE, D.A., CAHILL, J, KEMNER, K., BOYANOV, M., BUNKER, B., Nonmetabolic reduction of Cr(VI) by bacterial surfaces under nutrient-absent conditions, Geomicrobiol. J. 19, 369–382, 2002.

FOGLER, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed, 1999, Prentice Hall

FORESTI, E., Desenvolvimento de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL “DESENVOLVIMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS”. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1990.

FOUREST E, CANAL C, ROUX JC. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. Microbiol Rewievus 1994; 14: 325-332.

GASPAR, A. T. F. da S., Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 125 p. Dissertação (Mestrado)

GIORDANO, G. Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos. Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental), Universidade Federal Fluminense, 1999.

GÖKSUNGUR Y, ÜREN S, GÜVENÇ U. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker’s yeast biomass. Bioresour Technol. 2005; 96:103-109.

GONG R, DING Y, LIU H, CHEN Q and LIU Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. Chemosphere. 2005; 58: 125-130.

GRADY, C. P. L. Biodegradation: its measurement and microbiological basis. Biotech. Bioeng., v. 27, pp. 660-674, 1985.

HENZE M., HARREMÖES P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review. Water Science and Technology, v. 15, n. 8/9, 1983, p. 1-101.

HOSSAIN, A. ALAM, M. YONGE, D. R., Estimating the dual-enzyme kinetic parameters for Cr (VI) reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 from soil column experiments, Water Research 39 (2005) 3342–3348.

JACOME-PILCO, C. R., CRISTIANI-URBINA, E., FLORES-COTERA, L. B., VELASCO-GARCIA, R. PONCE-NOYOLA, T., ANIZARES-VILLANUEVA, R. O., Continuous Cr(VI) removal by *Scenedesmus incrassatulus* in an airlift photobioreactor, Bioresource Technology 100 (2009) 2388–2391

KATAOKA, A. P. A. G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microorganismos isolados de “landfarming”. Tese de Doutorado – Instituto de Biociências, Unesp – Rio Claro, 2001.

KRATOCHVIL D, VOLESKY B. Advances in the biosorption of heavy metals. Tibtech 1998; 16: 291-300.

LEVENSPIEL O. Engenharia das reações químicas. Blücher E. (ed), v. 2, 1974, p. 207-481.

LOVLEY, D. R., and PHILLIPS, E. J. P. Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c3 cytochrome. Appl. Environ. Microbiol., 1994, 60, 726-728.

MALIK A, Metal bioremediation through growing cells. Environment International 2004; 30:261-278.

MEGHARAJ, M AVUDAINAYAGAM, S., NAIDU, R., Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste, Curr. Microbiol. 47, 51–54, 2003.

MEHTA, S., GAUR, J., Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. Crit. Rev. Biotechnol. 2005, 25, 113–152.

MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, New York, 4<sup>th</sup> ed, 704p, 1999.

NOUR, E. A. A.; CORAUCCI FILHO, B.; FIGUEIREDO, R. F.; STEFANUTTI, R.; CAMARGO, S. A.R. Tratamento de Esgoto Sanitário por Filtro Anaeróbio Utilizando o Bambu como Meio Suporte. p.210-231. In: Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo: coletânea de trabalhos técnicos. CAMPOS, J. R. (Coordenador). São Carlos, Projeto PROSAB. 348p. 2000.

NOVAES, R.F., Microbiology of anaerobic digestion. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE TRATAMENTO ANAERÓBICO EM PAÍSES TROPICAIS. IAWPRC-ABES, São Paulo, 1986.

PAL, A., PAUL, A.K., Aerobic chromate reduction by chromate-resistant bacteria isolated from serpentine soil, Microbiol. Res. 159 (2005) 347–354.

PAZOUKI, M., KEYANPOUR-RAD, SHAFIE, SH., SHAHHOSEINI, SH., Efficiency of *Penicillium chrysogenum* PTCC 5037 in reducing low concentration of chromium hexavalent in a chromium electroplating plant wastewater, Bioresource Technology 98 (2007) 2116–2122.

PULZ, O. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001, 57, 287–293.

ROSS, I. S. The Use of Micro-Organisms for the Removal and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Effluents. In: RESOURCES AND APPLICATIONS IN BIOTECHNOLOGY: The New Wave, ed. Rod Greenshields. Stockton Press, 1989, pp. 100-109.

Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008

Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005

SAEED A, IQBAL M, AKHTAR M W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). J Haz Mat, 2005; B117: 65-73.

SEKHAR KC, KAMALA CT, CHARY NS, SASTRY ARK, RAO TN, VAIRAMANI M. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. J Haz Mat; 2004; B108: 111-117.

SENTHILKUMAAR S, BHARATHI S, NITHYANANDHI D, SUBBURAM V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. Biores Technol 2000; 75: 163 – 165.

SHAKOORI, A. R., MAKHDOOM, M. HAQ, R.U. Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries, Appl. Microbiol. Biotechnol. 53, 2000, 348–351.

SHEN, H., PRITCHARD, P. H., and SEWELL, G. W. Microbial reduction of Cr(VI) during anaerobic degradation of benzoate. Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 1667–1674.

SHI, T.; WANG, Z.; LIU, Y, JIA, S e CHANGMING, D., Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 900–906

SHUKLA, O. P., RAÍ, U., Hexavalent Chromium Induced Changes in Growth and Biochemical Responses of Chromate-Resistant Bacterial Strains Isolated from Tannery Effluent, Bull. Environ. Contam. Toxicol. (2006) 77:96–103.

SINGH, S.; PRADHAN, S.; RAI, L.C. Metal removal from single and multimetallic systems by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping voltammetry. Proc Bioch 2000; 36: 175 – 182.

SRINATH, T.; VERMA, T.; RAMTEKE, P.W.; GARG, S.K., Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, Chemosphere 48 427–435, 2002.

UCUN H., BAYHAN Y.K., KAYA Y., ÇAKICI A. and ALGUR O.F., Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Desalination 2003; 154: 233 – 238.

VALDMAN E.; ERIJMAN L.; PESSOA F.L.P.; and LEITE S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. Proc Biochem 2001; 36: 869 – 873.

VANNELA, R., Verma, S.K., Cu<sup>2+</sup> removal and recovery by SpiSORB: batch stirred and up-flow packed bed columnar reactor systems. Bioprocess Biosyst. Eng. 29, 7–17; 2006.

VIEIRA, D. M. Biossorção de Chumbo por Macro e Micro Biosistemas e Influência na Biocorrosão. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

VIEIRA, P. A. Biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química, 2008.

VOLESKY B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL, 1st edition, p. 3, 1990.

VOLESKY B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. Microbiol Rev 1994; 14; 291-302.

VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy 2001; 59: 203-216.

WANG, Y-T., and SHEN, H. Bacterial reduction of hexavalent chromium. J. Indus. Microbiol., 1995, 14, 159-163.

WANG, Y. and XIAO, C., Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria, Water Res. 29 (11) 2467–2474, 1995.

WANG, Y.; SHEN, H., Modeling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures, Water Res. 31 (4) 727–732, 1997.

WANI, R., KODAM, K.M. GAWAI, K.R., DAKEPHALKAR, P. K., Chromate reduction by *Burkholderia cepacia* MCMB-821, isolated from the pristine habitat of alkaline crater lake Appl Microbiol Biotechnol (2007) 75:627–632.

YOUNG J.C., DAHAB M.F. Effect of media design on the performance of fixed-bed anaerobic reactors. Water Science and Technology, v. 15, n. 8/9, 1983.

ZONGO, I.; LECLERC, J-P; MAIGA, H. A.; WHETE, J.; LAPICQUE, F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, Separation and Purification Technology (2008).

<http://www.quimica.com.br> – acessado em 07/07/2009.

[http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3\\_24\\_5267.htm](http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_5267.htm) - acessado em 24/05/2009

[http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/cromo\\_SM2007.doc](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2007/cromo_SM2007.doc)  
- acessado em 24/06/2009.

[www.wikipedia.com.br](http://www.wikipedia.com.br)- acessado em 13/05/2009

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)