



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**



**INFLUÊNCIA DE CAMPO ELETROMAGNÉTICO**  
**APLICADO NO BIOTRATAMENTO DE EFLUENTE COM**  
**CROMO HEXAVALENTE**

ALEX ANDERSON DE OLIVEIRA MOURA

UBERLÂNDIA-MG

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**



**INFLUÊNCIA DE CAMPO ELETROMAGNÉTICO APLICADO NO BIOTRATAMENTO  
DE EFLUENTE DE CROMO HEXAVALENTE**

*Nome do Autor: Alex Anderson de Oliveira Moura*

Orientadoras: Dra. Miriam Maria de Resende (UFU)  
Dra. Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dissertação submetida 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.

Uberlândia – MG

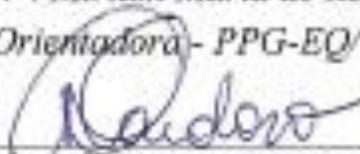
2012

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 25 DE JULHO DE 2012.

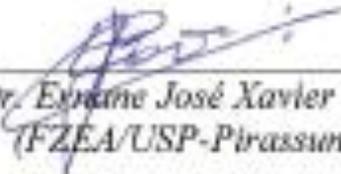
BANCA EXAMINADORA:



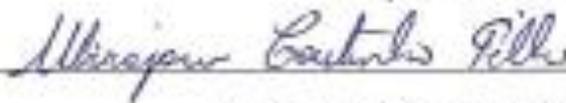
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Miriam Maria de Resende  
(Orientadora) - PPG-EQ/UFU



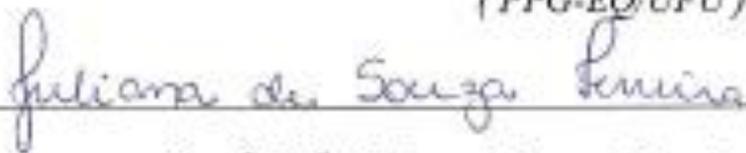
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vicelma Lutz Cardoso  
(Co-Orientadora PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Eymão José Xavier Costa  
(FZEA/USP-Pirassununga)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho  
(PPG-EQ/UFU)



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana de Souza Ferreira  
(FEQ/UFU)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

---

- M929i 2012 Moura, Alex Anderson de Oliveira, 1982-  
Influência de campo eletromagnético aplicado no biotratamento de efluente de cromo hexavalente / Alex Anderson de Oliveira Moura. - 2012. 84 f. : il.  
Orientadoras: Miriam Maria de Resende e Vicelma Luiz Cardoso.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Cromo - Teses. 3. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico - Teses. I. Resende, Miriam Maria de. II. Cardoso, Vicelma Luiz. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

---

*Dedico esta dissertação aos meus pais Ademir e Aparecida. E aos meus irmãos Ademir Jr e Andréa, indispensáveis em minha vida, compartilhando todos os momentos bons e ruins.*

## **AGRADECIMENTOS**

Um trabalho igual a este não se faz sozinho, há pessoas que colaboraram direta e indiretamente, às quais gostaria de agradecer com o meu sentimento de carinho e o meu sincero obrigado:

As professoras Miriam Maria de Resende e Vicelma Luiz Cardoso, orientadoras desta dissertação, pelo conhecimento compartilhado, pela determinação e parceria.

A todos os professores e funcionários da FEQUI/UFU, pela contribuição no meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições.

Aos meus pais Ademir e Aparecida, minhas inspirações, nunca vou deixar de agradecer por tudo que vocês representam na minha vida.

Aos meus irmãos Ademir Jr e Andréa, pelo apoio nas minhas decisões.

A minha noiva Nattácia por todo amor, carinho e apoio.

A todos os meus amigos que de alguma forma colaboram para este vitória.

A aluna de graduação Camila pela imensa dedicação na realização deste trabalho.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq pela oportunidade a mim concedida de fazer parte do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e pelo apoio financeiro.

A DEUS pela oportunidade de estar crescendo pessoalmente com saúde.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
-----------------------	---

LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Metais pesados .....	4
2.2 - Cromo.....	4
2.3 - Aplicações dos compostos de cromo .....	5
2.4 - Contaminações ambientais do cromo.....	7
2.4.1 - Atmosfera .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.4.2 - Água .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.4.3 - Solo .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.5- Métodos de tratamento para a remoção de cromo.....	10
2.5.2 - Osmose reversa .....	11
2.5.3 - Eletrodialise.....	12
2.5.4 - Precipitação química .....	12
2.5.5 - Utilização H <sub>2</sub> para redução de cromo VI .....	13
2.5.6 - Eletrocoagulação .....	14
2.5.7 - Biossorção .....	15
2.5.8 - Redução biológica (Biorredução) .....	16
2.5.9 - Remoção por eletromagnetização .....	23
2.5.9.1 - Características dos campos magnéticos .....	23
2.5.9.2 - Exposição ao campo magnético .....	25
MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1 - Local de Execução .....	28
3.2 - Fontes de micro-organismos .....	28

3.3 - Adaptação dos micro-organismos .....	28
3.4 - Campo Eletromagnético .....	30
3.6.1 - Testes realizados com diferentes frequências de campo eletromagnético .....	31
3.6.2 - Testes variando o volume de efluente inicial .....	32
3.6.3 - Estudo de Cinética.....	32
3.6.4 - Testes realizados modificando a concentração de cromo VI inicial .....	32
3.7 - Teste do “Branco” .....	32
3.8 - Procedimentos analíticos.....	32
3.8.1 - Análise de sólidos voláteis .....	32
3.8.2 - Análises de cromo hexavalente .....	33
3.8.2.1 - Curva de calibração para o cromo VI.....	33
3.8.4 - DQO (Demanda Química de Oxigênio).....	33
3.8.5 - Contagem de Viáveis .....	34
3.9 - Testes do sinal gerado pelo campo magnético.....	35
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1 - Aclimação do meio de cultura ao Cr (VI) .....	36
4.2 - Teste do "branco" .....	39
4.3 - Experimentos preliminares de aplicação do campo magnético .....	38
4.4 - Testes realizados com diferentes frequências de campo eletromagnético .....	39
4.5 - Testes de remoção de cromo VI aumentando o volume de efluente inicial.....	45
4.6 - Testes realizados diminuindo o volume de efluente .....	49
4.8 - Influência da concentração de cromo VI inicial.....	55
CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Esquema da toxicidade e mutação do Cr (VI). Nos redutores intracelulares do Cr (VI) naturalmente disponíveis é frequentemente obrigatório um redutor de elétron o qual gera Cr (V) e uma grande quantidade de espécies de oxigênio reativo (ROS) que causa os efeitos deletérios do Cr (VI) (modificado a partir de VICENT (1994) apud CHEUNG e GU 2007) **30**
- Figura 2.2 – Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007). **32**
- Figura 3.1 – Meio de cultura alimentado **38**
- Figura 3.2 – Equipamento produtor de campo magnético **40**
- Figura 3.3 – Ilustração do método de contagem de viáveis **44**
- Figura 4.1 – Comportamento dos sólidos voláteis durante o período de adaptação da cultura mista ao cromo VI. Os pontos representam as análises realizadas após a adição de cromo VI nas concentrações estudadas. **45**
- Figura 4.2 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=500$  mL. **49**
- Figura 4.3 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=500$  mL. **50**
- Figura 4.4 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=500$  mL. **51**
- Figura 4.5 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=1000$  mL. **54**
- Figura 4.6 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=1000$  mL. **55**
- Figura 4.7 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=1000$  mL. **56**
- Figura 4.8 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=300$  mL. **58**
- Figura 4.9 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  mg/L e  $v=300$  mL. **59**

$S_0=100$  mg/L e  $v=300$  mL.

Figura 4.10 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100$  60  
mg/L e  $v=300$  mL.

Figura 4.11 – Perfil da cinética de redução de cromo VI por tempo de campo magnético. 62

Figura 4.12 – Perfil da cinética de remoção de cromo total por tempo de campo 62  
magnético

Figura 4.13 – Perfil da cinética de remoção de DQO por tempo de campo magnético 62

Figura 4.14 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=50$  64  
mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.15 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com 65  
 $S_0=50$  mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.16 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=50$  66  
mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.17 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com 67  
 $S_0=150$  mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.18 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com 68  
 $S_0=150$  mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.19 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=150$  69  
mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.20 – Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com 70  
 $S_0=200$  mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.21 – Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com 71  
 $S_0=200$  mg/L e  $v=500$  mL.

Figura 4.22 – Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=200$  71  
mg/L e  $v=500$  mL.

**LISTAS DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Diversas utilizações do cromo e seus compostos.	<b>15</b>
Tabela 2.2 - Emissão de cromo em diversas atividades.	<b>16</b>
Tabela 2.3 - Relação de nível de cromo no fixado pela concentração total no lixiviado.	<b>18</b>
Tabela 2.4 - Quantidade cromo em solos	<b>18</b>
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na manutenção dos micro-organismos	<b>38</b>
Tabela 3.2 - Testes preliminares com presença de campo magnético	<b>40</b>
Tabela 4.1 - Resultados de redução de cromo (VI) em % durante o processo de aclimação da cultura mista	<b>45</b>
Tabela 4.2 - Resultados de concentração de cromo VI [mg/L] para os experimentos com o branco. Utilizando uma frequência de 5 Hz e volume de 500 mL de meio	<b>46</b>
Tabela 4.3 - Resultados dos testes preliminares, utilizando reatores de 8 e 12 cm de diâmetro na frequência de campo eletromagnético de 1 e 2 Hz, com concentração inicial de 100 mg/L de Cr.	<b>47</b>
Tabela 4.4 - Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1,2, 5 e 10 Hz. Volume de efluente de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>48</b>
Tabela 4.5 - Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1,2,5 e 10 Hz. Volume de efluente de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>50</b>
Tabela 4.6 - Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>51</b>
Tabela 4.7 – Resultados de contagem de micro-organismos em Unidade Formadoras de Colônia (UFC/mL) e de sólidos voláteis em suspensão (g/L)	<b>52</b>
Tabela 4.8 - Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>53</b>
Tabela 4.9 - Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>54</b>
Tabela 4.10 - Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.	<b>56</b>

Tabela 4.11 - Resultados de contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL) e de Sólidos Voláteis em Suspensão (g/L) para os experimentos de aplicação de campo nas frequências estudadas e volume de reator de 1000 mL. **57**

Tabela 4.12 - Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm. **58**

Tabela 4.13 - Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm. **59**

Tabela 4.14 - Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm. **60**

Tabela 4.15 - Resultados de contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL) e de Sólidos Voláteis em Suspensão (g/L) para os experimentos de aplicação de campo nas frequências estudadas e volume de reator de 300 mL. **61**

Tabela 4.16 - Resultados em % da cinética de redução de cromo VI, total e remoção de DQO, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm. **62**

Tabela 4.17 - Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 50 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm. **64**

Tabela 4.18 - Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de 50 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm. **65**

Tabela 4.19 - Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de 50 mg/L, **66**  
utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro  
de 12cm.

Tabela 4.20 - Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 150  
mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com **67**  
diâmetro de 12cm.

Tabela 4.21 - Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de **68**  
150 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator  
com diâmetro de 12cm.

Tabela 4.22 - Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de 150 **69**  
mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com  
diâmetro de 12cm.

Tabela 4.23 - Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 200 **70**  
mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com  
diâmetro de 12cm.

Tabela 4.24 - Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de  
200 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator **70**  
com diâmetro de 12cm.

Tabela 4.25 - Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de 200 **71**  
mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com  
diâmetro de 12cm.

## LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>AMCOA</i>	Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca-SP
<i>NUCBIO</i>	Núcleo de Processos Bioquímicos
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>Cr</i>	Cromo
<i>DNA</i>	Ácido Desoxirribonucléico
<i>UFC</i>	Unidade Formadoras de Colônias
<i>SSV</i>	Sólidos Voláteis em Suspensão

## SÍMBOLOS NUMÉRICOS

$S_0$	Concentração inicial de cromo
$v$	Volume inicial de efluente
$dr$	Diâmetro de reator
$R^2$	Coefficiente de Correlação
$[ ]_{cel.}$	Concentração de célula
$C.M.$	Concentração de micro-organismos

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da influência do campo magnético sobre a redução de cromo hexavalente, remoção de cromo total e DQO, além do crescimento celular em modo descontínuo (reator batelada), utilizando-se de uma cultura mista proveniente do curtume AMCOA localizado na cidade de Franca-SP. Foi avaliada a influência de campo eletromagnético estático gerado por um equipamento que produz uma corrente elétrica, passando por um condutor, produzindo um campo magnético ao redor do condutor, como se fosse um ímã. Este equipamento produz um campo magnético pulsante com onda quadrática de intensidade e frequência constantes. Na primeira etapa de adaptação das culturas mistas ao cromo VI obteve-se uma resposta promissora. Posteriormente, foi realizado um teste preliminar para analisar o comportamento da influência do campo magnético na redução de cromo VI e diâmetro de reator, obtendo 71% de redução de cromo VI com um maior diâmetro, sem a presença de campo magnético obteve uma redução de 53%, com uma concentração inicial de 100 mg/L de cromo e com um tempo de 4 horas de processo. Nas outras etapas do projeto, realizando os testes com diferentes frequências de campo magnético (1, 2, 5 e 10 Hz) e fazendo uma análise relacionada à morte celular dos micro-organismos, mostrou-se que para frequências de 10 Hz, havia morte celular de algumas culturas presentes, o que não foi verificado em uma frequência menor. Os resultados foram satisfatórios quando se utiliza uma frequência de campo magnético de 5 Hz, com máxima redução de cromo VI reduzindo o tempo em torno de 4 horas de processo, com melhor remoção de cromo total e DQO, utilizando um volume de 500 mL e concentração de 100 mg/L de cromo inicial. Verificando a influência de diferentes frequências de campo magnético, volumes iniciais de efluente (300 e 1000 mL) e concentrações iniciais de cromo VI (50, 150 e 200 mg/L). Quanto maior a concentração inicial de cromo menor foi a redução de cromo VI, e em volumes de efluentes maiores a redução de cromo VI e remoção de cromo total e DQO não foram tão significativas quanto em se aplicar volumes menores.

Palavras-chave: redução de cromo (VI), campo magnético, cultura mista, reator batelada, efluente contendo cromo.

## ABSTRACT

This work was to study the influence of the magnetic field on the reduction of hexavalent chromium, removal of COD and total chromium, addition of cell growth in batch (batch reactor), using a mixed culture from located in a tanning city of Franca-SP (AMCOA). The influence of static magnetic field generated by a device that produces an electric current through a conductor, producing a magnetic field around the conductor, like a magnet. This equipment produces a magnetic field pulsed square wave of constant intensity and frequency. In the first step of adjusting the mixed cultures of chromium VI obtained a promising response. Thereafter, a preliminary test was performed to analyze the behavior of the influence of the magnetic field in the reduction of chromium VI and diameter of the reactor, obtaining 71% reduction of chromium VI with a larger diameter, without the presence of magnetic field has seen a reduction of 53%, with an initial concentration of 100 mg/l of chromium and a time of 4 hours of process. In other stages of the project, performing the tests with different frequencies of the magnetic field (1,2,5 and 10 Hz) and doing an analysis related to cell death of micro-organisms, showed that for frequencies of 10 Hz, there was cell death presents some cultures, which was confirmed in a lower frequency. The results were satisfactory when used in a magnetic field frequency of 5 Hz, maximal reduction of chromium VI reducing the time about 4 hours of processing, better removal of COD and total chromium using a volume of 500 ml and concentration of 100 mg/l initial chromium. Checking the influence of different frequency magnetic field, the initial effluent volumes (300 and 1000 ml) and initial concentration of chromium VI (50, 150 and 200 mg/l). The higher the initial concentration the lower the chromium reduction of chromium VI, larger volumes and a reduction of chromium VI and removal of COD and total chromium is not as significant as the use of smaller volumes.

Keywords: reduction of chromium (VI), magnetic field, the mixed culture batch reactor, the effluent containing chromium.

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

Com o aumento da preocupação ambiental mundial, normas e leis ambientais cada vez mais restritas têm sido adotadas para minimizar o impacto ambiental das atividades produtivas. As indústrias geram enormes quantidades de resíduos, sendo a indústria de couro um dos setores produtivos com maior potencial poluidor, pois é comprovada a periculosidade de efluentes contendo cromo.

O cromo é um metal empregado em vários setores, por exemplo em 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 couro, grandes quantidades destes sais são usadas e liberadas no despejo final.

O cromo é encontrado em nove estados de oxidação, variando desde -2 até +6. Desses estados, somente o Cr (VI) e o Cr (III) estão presentes de forma estável no ambiente. O Cr (VI) apresenta alta toxicidade, pois é carcinogênico e mutagênico, além disso, é uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos, colocando em risco a fauna e a flora. Já o Cr (III) não tem implicações tóxicas (DERMOU et al., 2007).

O Brasil é segundo maior produtor de couro cru do mundo atrás somente da China. O setor de couro vem crescendo cada vez mais. O faturamento de 2011 girou em torno de US\$ 3,8 bilhões, contra os US\$ 3,4 bilhões no ano 2010. O volume de abates superou a marca de 44 milhões de cabeças de gado ao longo de 2011. A produção de couros bovinos crus alcançou aproximadamente 44 milhões de unidades em 2010, ante os 43 milhões de 2009, o País se mantém na frente da Índia e Estados Unidos no ranking de maiores produtores com participação na produção mundial (<http://www.expogrande.com.br> – acessado em 26/06/2012).

Segundo VULLIERMET, et al. (1977), o impacto ecológico da indústria de couros no mundo é estimado em 40 bilhões de equivalentes por habitante, se considerar os efluentes sem nenhum tratamento. Os parâmetros de poluição da indústria de couros acabados tipo vaqueta, por tonelada de peles processadas são: 75 a 90 kg de Demanda Bioquímica de Oxigênio; 200

a 260 kg de Demanda Química de Oxigênio; 140 kg de Sólidos em Suspensão; 12,6 kg de Nitrogênio Total; 9,0 kg de Sulfetos; 5,0 kg de Cromo Total e 55 m<sup>3</sup> de águas residuárias. Assim, o estudo da aplicação de novas tecnologias visando à melhoria no tratamento de efluentes que contém metais de alta toxicidade tem despertado interesse da comunidade científica.

A aplicação de campos magnéticos para estímulo de microrganismos até o presente momento é conhecida basicamente para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* utilizada na produção de etanol e constitui uma importante estratégia inovadora que poderá se tornar uma alternativa viável no aumento da eficiência deste processo. A exposição de leveduras, a campos magnéticos, vem sendo realizada, visando a entender quais os seus efeitos no metabolismo destas células. WIESIOLEK, 2007, verificou que a forma de magnetização teve influência marcante no crescimento da levedura *S. cerevisiae*, favorecendo o aumento de biomassa. FERREIRA MUNIZ, 2002 encontrou para um campo magnético estático, não homogêneo, de 2.650 Gauss, um aumento da biomassa e da produção de etanol por *S. cerevisiae*. Estas investigações procuram mostrar a possibilidade de interação dos campos magnéticos, em fermentações alcoólicas, na tentativa de identificar que intensidades, tempos de exposição e tipos de campo são mais favoráveis ao processo.

Os campos magnéticos têm sido aplicados para melhorar o processo fermentativo na produção de etanol constitui uma importante estratégia inovadora que poderá se tornar uma alternativa viável no aumento da eficiência deste processo. A exposição de leveduras, a campos magnéticos, vem sendo realizada, visando a entender quais os seus efeitos no metabolismo destas células. Estas investigações procuram mostrar a possibilidade de interação dos campos magnéticos, em fermentações alcoólicas, na tentativa de identificar que intensidades, tempos de exposição e tipos de campo são mais favoráveis ao processo (PEREZ et al. 2008; WIESIOLEK, 2007, FERREIRA MUNIZ, 2002).

O mecanismo de interação entre a biologia e os campos elétricos e magnéticos tem sido um tema dominante na história da biofísica e da fisiologia desde o início do conhecimento destes campos. Pesquisas nesta área revelam mudanças morfológicas e bioquímicas importantes provocadas por esses campos, apontando esses como uma nova ferramenta fundamental para as pesquisas no futuro da biociência (FOSTER, 2003; MEHEDINTU e BERG, 1997).

O resultado da fisiologia celular é um instrumento de revelação dos micro-organismos moleculares e celulares compreendidos entre os possíveis efeitos biológicos e as implicações na saúde, de radiações não ionizantes, como os campos magnéticos (LUCERI et al., 2005).

A estimulação ou inibição de processos celulares por campos eletromagnéticos é de interesse da biologia celular e na biotecnologia, não só por estabelecer os mecanismos básicos desta interação, mas por suas aplicações potenciais práticas. Diferentes alvos incluindo proliferação celular, reações enzimáticas, síntese de biopolímeros e transporte de membrana têm sido investigados com respeito às alterações induzidas por energia eletromagnética (LEI e BERG, 1998).

Assim, por ser a indústria de couro ambientalmente importante como consumidora de recursos e uma grande produtora de poluentes, aliando a necessidade de maiores investigações dos efeitos provocados pelo campo magnético na atividade metabólica dos microrganismos a fim de que o sistema como um todo possa atingir os níveis requeridos do ponto de vista ambiental e legal, além de resultados viáveis encontrados para redução biológica de cromo hexavalente em trabalhos realizados pelo Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da UFU utilizando uma cultura mista. Este estudo se propõe a estudar a aplicação de campo magnético em culturas mistas de microrganismos visando avaliar a redução biológica de Cr (VI), a remoção de cromo total e de carga orgânica presentes em efluentes empregando biorreatores bateladas.

Como objetivos específicos propõem-se em avaliar a atuação do campo eletromagnético, na redução de cromo VI, na remoção de cromo total e DQO, além do crescimento celular utilizando:

- Reatores cilíndricos com diâmetro de 8 e 12 cm;
- Frequências de campo magnético de 1, 2, 5 e 10 Hz;
- Quantidades de volume inicial de efluente: 300, 500 e 1000 mL;
- As concentrações iniciais de cromo VI: 50, 100, 150 e 200 mg/L,

Além de determinar o comportamento das respostas redução de cromo VI, na remoção de cromo total e da DQO com o tempo de processo.

---

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 2.1 - Metais pesados

O termo “metal pesado” é designado a um grupo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não metais que possuem número atômico maior do que 20 ou peso específico maior que  $5 \text{ g/cm}^3$  (MALAVOLTA, 1994). Uma das principais características dos elementos metálicos é a tendência em acumular no ecossistema, por ser facilmente assimilado na cadeia alimentar dos seres vivos. Estão dispostos nos solos e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organometálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados é lançada ao meio ambiente em maior nível que os determinados pelos órgãos competentes, acarreta um processo de degradação dos recursos naturais, causando diversos riscos à saúde humana e aos seres vivos (HAYASHI, 2001).

Para o organismo alguns metais são essenciais como o ferro, cobre, zinco, cobalto manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, pois tem participação no metabolismo e na formação de proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro da hemoglobina humana ou o vanádio do sangue das ascídias). Porém quando são consumidos em altas concentrações, alguns efeitos prejudiciais começam a surgir. A toxicidade de cada metal varia de acordo com a espécie. Existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li. (GAUTO, 2005 apud SOUZA, 2005).

Os metais pesados são usados em diversas indústrias e estão em vários produtos. Quando despejados em quantidades acima dos limites permitidos por lei, ocasiona problemas sérios ao meio ambiente e ao bem estar de seres vivos (HAYASHI, 2001).

#### 2.2 - Cromo

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 em

metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante. Alguns de seus óxidos e cromatos são usados como corantes. Foi descoberto em 1797 por Louis Nicolas Vauquelin no mineral crocoíta encontrado na Rússia. É um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço e muito resistente à corrosão. Os estados de oxidação IV e V são pouco frequentes, enquanto que os estados mais estáveis são III e VI. Também é possível obter-se compostos nos quais o cromo apresenta estados de oxidação mais baixos, porém são bastante raros ([www.wikipedia.com.br](http://www.wikipedia.com.br) – acessado em 28/03/2012).

O cromo é um composto que faz parte da vida do ser humano, tem uma relação importante na saúde e no meio ambiente, sendo encontrado naturalmente no solo, na poeira e em gases de vulcões. O cromo, por mais que seja um mineral essencial ao homem, também pode ser tóxico, dependendo da sua forma de oxidação. As formas oxidadas encontradas são: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). O Cromo (III) é natural no meio ambiente, o cromo (VI) e cromo (0) são geralmente produzidos por processos industriais. O cromo (III) tem relação com o centro de biomoléculas que se encontram em pequenas quantidades no organismo humano. Suas principais funções estão interligadas com o metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos (MUNIZ e OLIVEIRA FILHO, 2006).

### **2.3 - Aplicações dos compostos de cromo**

Os compostos de cromo, produzido pelas indústrias químicas, além de serem utilizados em indústrias de tratamentos superficiais como ligas metálicas, galvanização e cromação, são produzidos na manufatura de pigmentos, curtumes de couro, com o intuito de enrijecer a pele, garantindo a preservação do produto final; para impedir o apodrecimento no tratamento de madeiras, mantendo-as limpas e secas, não emitindo odores; tratamento de água e fabricação de alguns fertilizantes como os nitrogenados, fosfatados, superfosfatados (GIANNETTI et al, 2001).

A Tabela 2.1 descreve industrialmente a utilização de cromo, juntamente da forma como se encontra no trabalho, a solubilidade, a valência, o processo produtivo e seus respectivos usos. Os efluentes originados dessas atividades industriais devem ser tratados antes de serem lançados à natureza, evitando a contaminação do meio ambiente (BIDSTRUP, WAGG, 1989; GALVÃO, COREY, 1987; LANGARD, VIGANDER, 1983; STERN, 1982; WHO, 1988 apud SILVA 2001).

Tabela 2.1: diversas utilizações do cromo e seus compostos

Nome do composto e fórmula	Valência do cromo	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Processo produtivo	Usos
Ligas ferrosas (ferrocromo)	0, III e VI	Insolúvel	Sólidas, fumos metálicos – Cr (III) e (VI).	Fundição e siderúrgica	Construção Civil
Ligas não ferrosas - Cr/Al	0	Insolúvel	Sólida	Fundição	Construção Civil
Eletrodos Cr e outros materiais	0	Insolúvel	Fumos metálicos – óxidos de Cr (III) e (VI)	Fábrica de eletrodos	Soldagem
Anidrido Crômico ou Ácido Crômico (CrO <sub>3</sub> )	VI	67,5 g/100 ml a 100°C	Solução sulfúrica e névoas	Indústria química	Banhos galvânicos: inibidor de corrosão
Óxido Crômico (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	III	Insolúvel	Sólida – pó	Fábrica de pigmentos; cerâmica e borracha.	Tintas; refratária; borracha
Dióxido de Cromo CrO <sub>2</sub>	VI	Insolúvel	Sólida – pó	Fitas magnéticas	Gravação
Cromato de Chumbo PbCrO <sub>4</sub>	VI	Insolúvel	Sólida – pó	Fábrica de pigmentos	Tinta
Cromato de Zinco ZnCrO <sub>4</sub>	VI	Pouco Solúvel	Sólida – pó	Fábrica de pigmentos	Tinta Antioxidante
Dicromato de Potássio K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VI	Solúvel	Sólida – pó	Indústria química	Utilizado na produção e compostos de cromo
Sulfato de Cromo básico Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	III	Muito Pouco Solúvel	Sólida – precipitado e complexos	Curtume	Couro

FONTES – BIDSTRUP, WAGG, 1989; GALVÃO, COREY, 1987; LANGARD, VIGANDER, 1983; STERN, 1982; WHO, 1988 apud SILVA 2001.

## 2.4 - Contaminações ambientais do cromo

Normalmente, o cromo III e o cromo metálico não reagem na atmosfera, porém o cromo VI pode reagir no ar com materiais particulados ou com poluentes gasosos reduzindo a cromo III. Nas vizinhanças de indústrias, a concentração de cromo na atmosfera pode ser maior. No ano de 1973, as concentrações variaram de 1 a 100 mg/m<sup>3</sup> para usina de carvão mineral, de 100 a 1000 mg/m<sup>3</sup> para a fábrica de cimento, de 10 a 100 mg/m<sup>3</sup> para indústria de aço e de 100 a 1000 mg/m<sup>3</sup> para incineradores de lixo municipal (WHO, 1988 apud SILVA 2001).

Como o avanço de novas tecnologias e sistemas antipoluição, atualmente essas concentrações caíram significativamente, por exemplo, em usinas de carvão mineral, as concentrações de cromo no gás emitido pela queima, caíram de 0,22-2,2 mg/m<sup>3</sup> para 0,018-0,5 mg/m<sup>3</sup>, queda esta realizada graças ao sistema de tratamento de gás e de materiais particulados (HSDB, 2000 apud SILVA 2001).

A faixa mundial de emissões de cromo para a atmosfera está entre 7540 e 55610 t/ano (THORNTON, 1995 apud SILVA 2001). A Tabela 2.2 mostra a emissão mundial de cromo, proveniente de variadas atividades, no ano de 1983.

**Tabela 2.2: Emissão de cromo em diversas atividades**

<b>Categoria da fonte</b>	<b>Faixa da quantidade (t)</b>
Combustão de óleo (petróleo)	
- utilidades elétricas	18 – 72
- doméstica e industrial	87 – 580
Manufatura de aço e ferro-ligas	2800 – 28400
Incineração de resíduos	
- municipal	98 – 980
- borra de água de esgoto	150 – 450
rodução de cimento	890 – 1780

Fonte: THORNTON, 1995 apud SILVA 2001.

CERCASOV et al. (1998) determinaram a concentração de vários metais na atmosfera das cidades de Bucareste e Stuttgart, e demonstraram influências em relação a processos meteorológicos. As concentrações de cromo nessas respectivas regiões foram de 9,2 e 2,3 ng/m<sup>3</sup>/ano. Fatores como temperatura do ar, velocidade dos ventos e umidade, influenciaram nas concentrações de metais no ar, porém, a concentração do metal não ocorreu com as estações do ano.

A maior parte do cromo em água de superfície pode estar apresentada na forma de material particulado, ou depositada em resíduos sedimentados. A maioria dos compostos solúveis de cromo, em água superficial, pode se apresentar como cromo VI, e outra pequena parte, como cromo III em compostos orgânicos, tendo em vista que o cromo VI é mais estável em águas marinhas. O cromo hexavalente pode sofrer redução para cromo trivalente devido à presença de material orgânico na água e conseqüentemente, depositarem-se nos sedimentos (HSDB, 2000 apud SILVA 2001).

As principais fontes de contaminação das águas de superfície são as indústrias de galvanoplastia, indústrias de couro e de tecidos. Sendo que a exposição de partículas de cromo presentes na atmosfera pode ser também uma forma de exposição significativa, mesmo que não identificável (ATSDR, 2000 apud SILVA 2001).

Com exceção das regiões onde contem minério de cromo, as concentrações em águas superficiais e água potável são relativamente muito baixas, sendo encontradas concentrações na faixa de 1 a 10 µg/L. A concentração de cromo é mais alta em localidades onde ocorre atividades industriais, como por exemplo, nos Grandes Lagos (Canadá) entre 0,2 – 19 µg/L; China (área rural de Tia-Ding) com faixa de 0 – 80 µg/L; Polônia (Wilsa) faixa de 31 – 112 µg/L; EUA (rio Illionois) entre 5 – 38 µg/L (WHO, 1988 apud SILVA 2001).

MOLISANI et al (1999) avaliaram a contaminação por metais no rio Paraíba do Sul que percorre regiões de grande industrialização dos Estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Foram observadas grandes concentrações de cromo no estuário do rio, onde foi encontrada concentrações superiores a 130 µg/g. Já na porção fluvial encontrou-se em média cerca de 90 µg/g. O aumento da concentração está relacionado provavelmente a associação do metal à matéria orgânica dissolvida.

Preservantes utilizados em vigas de madeiras de estacarias e docas, muitas vezes a base de arsenatos de cobre e cromo, podem ser lixiviados para o meio ambiente. Sendo diversos os fatores que determinam a velocidade e quantidade dos elementos lixiviados como o tipo de madeira, ou seja, madeiras moles com alto teor de lignina fixam melhor o cromo, a maneira de como foi utilizado o preservante, concentração e tempo de secagem, o pH do meio, sendo um pH menor que 4,5 e a salinidade favorecem a lixiviação. Diretamente uma relação entre o nível de cromo hexavalente não fixado no processo de tratamento de madeira e a concentração dos elementos dos preservantes no lixiviado é demonstrada na Tabela 2.3 (HINGSTON et al., 2001 apud SILVA 2001).

**Tabela 2.3: Relação de nível de cromo no fixado pela concentração total no lixiviado.**

<b>% fixação de cromo</b>	<b>Lixiviação total Cr (<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>
68,2	1499
84,1	376
92,6	71
98,2	2

Fonte: HINGSTON et al., 2001 apud SILVA 2001

No solo a concentração de cromo encontrada está relacionada à existência de processos industriais na região estudada, os níveis de cromo estão na ordem de 80-200  $\mu\text{g}/\text{g}$ , podendo chegar a 1500  $\mu\text{g}/\text{g}$  dependendo da localidade. Os solos que apresentam altos teores de cromo, até 3000  $\mu\text{g}/\text{g}$ , normalmente são os derivados de basalto e de rochas serpentinizadas (NRIAGU e NIEBOR, 1988). Apesar de termodinamicamente estável um 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) apresenta baixa solubilidade e reatividade e só será oxidado a Cr (VI) em condições ambientais específicas. A forma hexavalente, devido ao fato de ocorrer como um ânion solúvel pode penetrar nas membranas celulares, enquanto que a forma trivalente é insolúvel nas membranas biológicas (NRIAGU e NIEBOR, 1988).

A avaliação mundial da quantidade de cromo em solos, procedente de diversas fontes, encontra-se entre 484 – 1309 t/ano (THORNTON, 1995 apud SILVA 2001). A Tabela 2.4 mostra estas quantidades para o ano de 1998.

**Tabela 2.4: Quantidade cromo em solos**

<b>Categoria da fonte</b>	<b>Faixa de quantidade (t)</b>
Agricultura e lixo de alimentos	4,5 – 90
Esterco e lixo de animais	10 – 60
Corte de árvores e outros lixos de madeira	2,2 – 18
Resíduo urbano	6,6 – 33
Borra de água usada municipal	1,4 – 11
Lixo de metais manufaturados	0,65 – 2,4
Cinzas de carvão e de sedimentos levados pelo ar	149 – 446
Fertilizantes	0,03 – 0,38
Turfa de agricultura e uso de combustíveis	0,04 – 0,19
Quebra de produtos comerciais	305 – 610
Partículas radioativas da atmosfera	5,1 – 38

Fonte: THORNTON, 1995 apud SILVA 2001.

## 2.5– Métodos de tratamento para a remoção de cromo

Com a necessidade de um tratamento para remover o cromo despejado pelas indústrias, diversas tentativas já foram estudadas para amenizar o impacto causado por esses efluentes contendo principalmente cromo VI.

Os métodos mais utilizados para se tratar esses resíduos são os de oxidação, redução, neutralização, precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação entre outros. Porém para remoção de metais pesados em efluentes o tratamento por precipitação química é a técnica mais utilizada. Para tratamentos convencionais de efluentes contendo cromo VI, no entanto, há a necessidade de serem efetuadas em duas etapas, primeiramente efetua-se a redução para cromo trivalente, e em seguida realiza-se uma etapa de precipitação na forma de hidróxido (NRIAGU e NIEBOR, 1998).

A redução de cromo VI para cromo III pode ser também efetuada adicionando dióxido de enxofre ou sulfito (MARK e OTHMER apud DI IGLIA, 1997).

A seguir será feita uma análise a respeito de diversos métodos para tratamento de efluente, mais especificamente se tratando de métodos de remoção ou redução de cromo.

### 2.5.1 - Troca iônica

O processo de troca iônica está relacionado com o deslocamento dos íons de uma determinada espécie, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O tratamento através desse processo é mais utilizado em efluentes provindos de águas domésticas, onde os íons de sódio substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, com a finalidade de reduzir sua dureza. Para reduzir os sólidos totais dissolvidos no efluente, este passa por um trocador catiônico, onde os íons carregados positivamente são substituídos por íons de hidrogênio. Depois desta etapa, o efluente percorre um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons de hidrogênio. Com isso, os sólidos totais dissolvidos no efluente são substituídos por íons hidrogênio [ $H^+$ ] e íons hidróxido [ $OH^-$ ], que reagem entre si formando moléculas de água [ $H_2O$ ].

Geralmente, este processo é constituído por colunas de fluxo descendente com leito fixo compactado formado por resinas trocadoras. Pelo topo desta coluna, o efluente entra sob uma determinada pressão, passa pelas resinas trocadoras em sentido descendente, onde é removido na parte inferior da coluna. Quando se alcança a máxima capacidade de retenção da resina, a coluna passa por um processo de lavagem para remoção dos sólidos restantes, sendo

regeneradas. A regeneração das resinas de trocas catiônicas é realizada com ácidos fortes, como o ácido sulfúrico. Já para regenerar resinas de trocas aniônicas, o hidróxido de sódio é o mais utilizado (ROCCA, 1993 apud HAYASHI 2001).

RENGARAJ et al (2003) utilizaram resinas de troca iônica: 1200H, 1500H e IRN97H para avaliar a remoção de cromo de águas residuais de um processo eletrônico. Os resultados mostraram um aumento notável na capacidade de adsorção para o cromo, obtendo uma remoção máxima para uma concentração de 10 mg/L de cromo inicial com um pH de 2 a 6.

SHI et al. (2009) utilizaram as resinas de troca iônica D301, D314 e D354 para remover cromo VI de soluções aquosas. Os resultados mostraram uma alta adsorção das resinas, chegando a 152,52, 120,48 e 156,25 mg/g para as resinas D301, D314 e D354, respectivamente, com um pH de 1 a 5.

### **2.5.2 - Osmose reversa**

Osmose reversa ou osmose inversa é um processo que consiste em separar solvente de um soluto de baixa massa molecular por uma membrana semipermeável ao solvente e impermeável ao soluto. Isto acontece quando é aplicada uma elevada pressão sobre este meio aquoso, fazendo contrair naturalmente o fluxo da osmose. Este processo tem a vantagem de remover orgânicos dissolvidos que são pouco seletivos para a remoção por outras técnicas. Em comparação com o processo de troca iônica, a osmose inversa dispensa a etapa de regeneração, não necessitando interromper a produção. Porém este método gera um alto custo para sua realização, juntamente com as limitações para o tratamento de efluentes domésticos.

Uma unidade de osmose reversa basicamente é composta de uma membrana, geralmente utiliza-se acetato celulósico e nylon, um reservatório para realização do processo e um compressor. Podendo ser operado tanto em paralelo como em série, obtendo assim os efeitos desejáveis de desmineralização (ROCCA, 1993).

AMERI et al (2008) realizou um estudo para determinar a eficiência do processo de osmose reversa com uma técnica de membrana para remoção de cromo a partir de amostras de águas residuais sinteticamente preparados a ser semelhante aos efluentes de eletrodeposição. Esses autores chegaram à conclusão que o processo de membrana de osmose reversa pode ser selecionado e desenvolvido como uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados provenientes de indústrias de galvanoplastia ou semelhante.

Alcançando uma remoção de Cr de 99% nas condições de 10 mg/L de cromo inicial, pH de 6-7 e na temperatura de 25 °C a uma pressão aplicada de 200 psi.

### 2.5.3 - Eletrodialise

No método envolvendo eletrodialise, ocorre a utilização de uma membrana semipermeável de seletividade iônica para separar os componentes iônicos de uma solução aplicando um campo elétrico. Esta aplicação consiste em passar uma corrente elétrica através da solução, fazendo com que cátions migrem na direção do eletrodo negativo, enquanto ocorre a migração dos ânions para o eletrodo positivo.

A remoção de sólidos dissolvidos está relacionada a fatores como temperatura do efluente, quantidade de corrente elétrica, tipo de íons e membranas, taxa de fluxo do efluente, número e configuração dos estágios de operação (ROCCA, 1993).

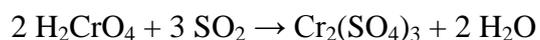
Este método de tratamento pode ser realizado tanto em batelada quanto em forma contínua, sendo ainda, encontrado na forma paralela ou em série. Pode acontecer de ocorrer o entupimento dos poros da membrana ocasionados por resíduos de materiais orgânicos ou por precipitação química de sais de baixa solubilidade que se deposita sobre a membrana. Métodos de pré-tratamento dessas membranas com carvão ativado, precedido por precipitação química e filtração, ajudam a reduzir a obstrução desses poros.

### 2.5.4 – Precipitação química

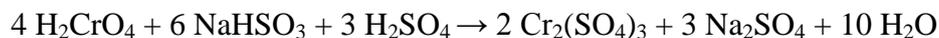
A precipitação de metais é decorrente da formação de hidróxidos metálicos, havendo a necessidade de verificar a curva de solubilidade dos metais (pH em função da solubilidade). O maior problema encontrado nesse processo é a precipitação simultânea de vários outros metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. O cromo em sua forma hexavalente é solúvel em pH ácido ou alcalino, para que seja feita sua remoção é preciso que ocorra sua redução para a forma trivalente e depois precipitado como hidróxido.

No caso do íon cromato, o Cr (VI) sofre redução para o estado de oxidação (III) pela ação do dióxido de enxofre ou compostos derivados (bissulfitos), sendo necessário estar em

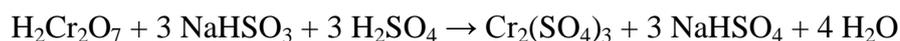
um pH ácido, inferior a 2,5, para que possa reduzir. A velocidade da reação diminui rapidamente se o pH for superior a 3,5, estando as reações apresentadas a seguir:



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



ou



De acordo com as reações apresentadas 3 g de bissulfito de sódio podem reduzir 1 g de cromo hexavalente. Devendo ser considerado o consumo de bissulfito devido à presença de compostos orgânicos proveniente dos banhos de galvanoplastia, o que na prática pode aumentar em até 15 % o consumo de bissulfito (GIORDANO, 1999).

GHEJU et al (2011) estudou a remoção do cromo Cr (VI) a partir de águas residuais contaminadas por redução com sucata de ferro e subsequente precipitação química com NaOH. Os resultados indicaram que o Cr (VI) de águas residuais podem ser tratadas com sucesso através da combinação de redução com sucata de ferro e precipitação química com NaOH.

### 2.5.5 – Utilização H<sub>2</sub> para redução de cromo VI

Este método é utilizado pela empresa Cromatura Rhodense que decidiu investir em um novo tipo de tratamento, sendo utilizado um dos redutores mais simples, o hidrogênio. Este mecanismo consisti em utilizar um composto no estado gasoso à base de hidrogênio juntamente com um gás quase inerte para realizar a redução de cromo (VI) tóxico para cromo (III) não-tóxico. Primeiramente foram realizados diversos testes laboratoriais, utilizando vários compostos diferentes. A seguir, o composto foi analisado em um pequeno terreno onde era simulado as mesma condições do local contaminado. E por fim, foram efetuados os últimos testes na região de contaminação. Esta etapa final da pesquisa mostrou uma redução superior equivalente 90% do cromo (VI) e que, além do cromo (III), a reação forma exclusivamente água, não tendo nenhum dano ao terreno.

O sucesso foi comprovado por instituições públicas e privadas, e estudado por expoentes do mundo universitário italiano. A empresa concluiu que outra vantagem do método utilizando o hidrogênio foi uma diminuição significativa nos custos em si tratando do tratamento do cromo (VI). Obviamente, o capital necessário está relacionado as características

geológicas do terreno, de sua dimensão e dos níveis de concentração de cromo, entre outros fatores.

A empresa defende que a nova técnica requer muito menos infraestrutura e, portanto, será mais vantajosa economicamente do que outros métodos tradicionais. Em um curto espaço de tempo, a notícia dos resultados conquistados pela empresa animou outras empresas e entidades que deparavam com um problema semelhante. 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 relacionados ao combate da poluição mundial (<http://www.plastico.com.br/quimica/revista> - acessado em 16/03/2012).

### 2.5.6 – Eletrocoagulação

O processo envolvendo eletrocoagulação está baseado na passagem de uma corrente elétrica pelo efluente em escoamento por uma calha eletrolítica, sendo responsável por diversas reações que ocorrem no meio como, por exemplo, a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos, responsáveis pela 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) acontece 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).

NARAYANAN (2008) estudou a utilização de adsorção usando carvão ativado para o reforço da remoção de cromo a partir de águas residuais sintéticas por eletrocoagulação. A adição do carvão ativado como adsorvente resultou em um aumento da taxa de remoção do cromo em densidades de corrente inferiores e tempo de operação, comparado com o processo de eletrocoagulação convencional.

MANPREET et al (2010), estudou a modelagem e otimização da tensão e tempo de tratamento para remoção do cromo (VI) por eletrocoagulação. Modelos preditivos usando ANOVA e otimização da resposta múltipla revelou uma eficiência na remoção de Cr (VI), ocorrendo em um tempo em torno de 20 minutos para alcançar uma eficiência de 50% para remoção de Cr (VI), utilizando um baixo consumo de energia de 15,46 KWh.

### 2.5.7 – Biossorção

O termo biossorção é caracterizado como um processo no qual sólidos naturais e seus derivados são utilizados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso, sendo que micro-organismos são utilizados em sistemas de tratamentos de águas e uma alternativa para remoção de metais pesados (MURALEEDHARAN et al 1991).

A biossorção é um processo onde compreende a ligação de metais à biomassa independente de energia metabólica ou transporte, podendo ser executado pelos micro-organismos vivos ou mortos (TOBIN et al 1994).

VOLESKY e YANG (1998) definiram o processo de biossorção empregado de duas formas: Bioacumulação, que utiliza células vivas, dependendo ou não do metabolismo das mesmas e; Bioadsorção, que se baseia na composição química da célula, utilizando células mortas, envolve a adsorção do metal na parede da célula e é um processo que independe do metabolismo.

A biossorção tem como base a característica dos metais em se ligarem a diversos materiais biológicos, como leveduras, fungos e bactérias (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997 apud MOREIRA 2007).

Biossorção tem vantagens distintas quando se comparado aos métodos convencionais de tratamentos de íons cromo: no processo não ocorre uma produção de lodo químico, caracterizando-se como não poluente, sendo mais eficiente e de fácil operação. É muito eficiente para a remoção de poluentes provenientes de soluções muito diluídas. A biossorção muitas vezes emprega biomassa morta isso elimina a necessidade de exigência de nutrientes e pode ser exposto a ambientes de alta toxicidade (TEWARI et al., 2005). 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 capacita-os para adsorver diferentes poluentes de soluções. Os bioadsorventes podem ser regenerados e reutilizados diversas vezes, o que permite o aproveitamento do metal (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; ESPOSITO et al., 2001).

A biossorção é um método que possui um desempenho semelhante ao de troca-iônica, alcançando qualidades de efluentes com concentrações baixas de metais ( $\mu\text{g/L}$ ), porem ainda necessita-se de um melhor aprimoramento (VOLESKY, 1998).

Segundo DÖNMEZ et al. (1999) o processo de bioadsorção envolve uma combinação de transporte ativo e passivo. Primeiramente ocorre a difusão do íon metal para a superfície do bioadsorvente, ocorrendo em seguida, a ligação do íon nos sítios de ligação. Nesta segunda

etapa envolve diferentes processos passivos de acúmulo, incluindo: bioadsorção química por complexação, quelação de metais, coordenação, troca-iônica; além de adsorção e microprecipitação inorgânica.

SRINATH et al. (2002) estudaram a bioadsorção e bioacumulação de Cr (VI) de bactérias resistentes ao cromato utilizando culturas puras, verificando que ao usar células vivas e mortas de *B. coagulans* essa bioadsorveu 23,8 e 39,9 mg Cr/g respectivamente, enquanto que células vivas e mortas de *Bacillus megaterium* absorveu 15,7 e 30,7 mg Cr/g respectivamente. Portanto uma maior bioadsorção em células mortas.

ROCHA et al. (2003) estudaram a bioadsorção de cromo por biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*. Verificou-se que após uma hora de contato cerca de 60% da capacidade de bioadsorção da biomassa foi alcançada. Contudo, o sistema só atingiu o equilíbrio em 48h de contato. A biomassa foi capaz de reter 2,43 mg de cromo/grama de biomassa. Observou-se, ainda, que à medida que o íon cromo era bioadsorvido houve a liberação de íons cálcio e magnésio para a solução, indicando o envolvimento do mecanismo de troca iônica no processo.

### 2.5.8 – Redução biológica (Biorredução)

O tratamento biológico desperta grande interesse devido ao seu baixo impacto no ambiente ao contrário dos métodos de tratamentos químicos. Estudos têm mostrado que certas espécies de bactérias são capazes de transformar cromo hexavalente, Cr (VI) em uma forma com menor toxicidade, ou seja, Cr (III) (CAMARGO et al. 2005, PAL e PAUL 2005).

O tratamento biológico é menos dispendioso, baseando-se na ação metabólica de micro-organismos, especialmente bactérias, que estabilizam o material orgânico biodegradável em reatores compactos e com ambiente controlado. No ambiente aeróbio são utilizados equipamentos eletromecânicos para o fornecimento de oxigênio utilizado pelos micro-organismos, sendo desnecessário quando utilizado um tratamento em ambiente anaeróbico.

As bactérias podem se proteger de substâncias tóxicas no ambiente pela transformação dos compostos tóxicos por oxidação, redução ou metilação em formas precipitadas menos voláteis e menos tóxicas. A utilização de populações bacterianas resistentes ao cromo provê certa vantagem e assegura durabilidade sob várias condições operacionais. O processo pelo qual os micro-organismos interagem com metais menos tóxicos e que habilita sua remoção e

recuperação são bioacumulação, biossorção e redução enzimática (SRINATH et al. 2002). Os micro-organismos acumulam metais pesados frequentemente em duas etapas. Uma etapa inicial e rápida envolvendo adsorção química ou troca iônica na superfície da célula e outra etapa, porém mais lenta, envolvendo metabolismo ativo dependente do transporte do metal no interior das células bacterianas (GADD, 1990).

A redução biológica do Cr (VI) é considerada uma nova alternativa para minimizar os problemas de solos e efluentes contaminados com cromo (VI). Diversas espécies de bactérias podem utilizar 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) (LOVLEY e PHILLIPS, 1994; SHEN et al., 1996; WANG e SHEN, 1997).

Acredita-se que a redução enzimática de Cr (VI) em Cr (III) é um dos mecanismos de defesa empregados pelos micro-organismos 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 envolvendo biorredução de Cr (VI) foram realizados em reatores bateladas (frascos) usando principalmente culturas puras. Por exemplo, WANG e XIAO (1995) estudaram alguns fatores afetando a redução do cromo (VI) em culturas puras de bactérias em reatores bateladas, 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 também em reatores bateladas. FEIN et al. (2002) usaram culturas de bactérias puras para estudar a redução de Cr (VI) por bactérias sem a presença de nutrientes. MEGHARAJ et al. (2003) estudaram a redução do cromo (VI) em frascos, por culturas puras de bactérias isoladas de solos contaminados com resíduos de curtumes.

Em se tratando de uma cultura mista, o produto metabólico de uma espécie pode ser degradado por outra e o ataque de outros micro-organismos pode levar a uma total degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um micro-organismo com a capacidade de degradar por completo o composto de interesse (KATAOKA, 2001). Analisando desta maneira, estudos efetuados com cultura mista possuem vantagens sobre estudos realizados com cultura pura, primeiramente pela capacidade biodegradativa de uma comunidade é muito maior quantitativa e qualitativamente. Segundo, a resistência da comunidade às substâncias tóxicas pode ser muito maior pelo motivo de existir uma maior probabilidade de que um organismo que esteja presente possa detoxificá-las, e finalmente, pelo fato de que a mineralização de compostos xenobióticos certas vezes requer a união da atividade de múltiplas enzimas (GRADY, 1985).

SHEN e WANG (1995) determinaram a redução do Cr (VI) em um sistema de reator biológico 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 reatores biológicos 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 biorreator de biofilme com escoamento contínuo em escala de laboratório, não tendo a necessidade de reabastecer constantemente células redutoras de Cr (VI).

CHEN e HAO (1998) estudaram a redução do Cr (VI) para Cr (III) com a utilização de bactérias e verificaram que alguns fatores tem interferência nessa redução. Incluindo nesses fatores a concentração de biomassa, a concentração inicial do Cr (VI), temperatura, pH, fonte de carbono, potencial de oxi-redução e a presença de oxiânions e cátions dos metais. Altas concentrações de Cr (VI) são tóxicas para a maioria das bactérias, mas inúmeras espécies resistentes têm sido identificadas, podendo ser usadas no processo de redução de Cr (VI).

A maioria dos estudos anteriores em redução biológica de Cr (VI) foram conduzidos em reatores em escala de bancada, utilizando de condições estéreis e culturas puras de micro-organismos. DERMOU et al. (2005) reportaram a redução biológica de Cr (VI) em uma planta piloto de filtro trickling usando cultura mista de micro-organismos, proveniente de um lodo industrial. Verificaram que a operação deste filtro com uma sequencia reator batelada (SBR) com recirculação alcançou altas reduções nas taxas de Cr (VI), prometendo ser uma possível solução tecnológica a um grave problema ambiental. Após diversos ciclos de funcionamento alcançou uma redução de 100% em 40 minutos de ciclo em uma concentração inicial de 30 mg/L Cr (VI). No trabalho em questão, DERMOU et al. (2005) verificaram que, de acordo com a redução da concentração de acetato se sódio de 265 mg/L para 150 mg/L, reduziu o tempo utilizado para o processo de redução.

CHEN e GU (2005) utilizaram lodo industrial para obterem os micro-organismos, depois da adaptação dessa cultura alcançou uma remoção de 98,64% de Cr (VI), utilizando uma concentração inicial de 60 mg/L de Cr (VI) e verificaram ainda que ao aumentarem a quantidade de glicose de 1,125 para 1,500 mg/L a remoção de Cr (VI) alcançada foi de 100%.

BARRERA E URBINA (2007) isolaram o fungo *Trichoderma inhamatum* de resíduos de curtume e verificaram que estes são capazes de reduzir completamente até 2,43 mM de Cr (VI) em condições aeróbicas, e não teve alteração na concentração de cromo total, que permaneceu com a mesma da condição inicial.

XU et al (2009) estudou a resistência das *Pseudomonas aeruginosa* ao Cr (VI), em seus experimentos foram avaliados que aquelas bactérias tem uma boa resistência de 40 mg/L de cromo (VI), apresentando crescimento das células e ocorreu uma redução utilizando essas bactérias de 45% em torno de 72 horas.

DHAL et al (2010) estudaram a redução de cromo VI por *Bacillus sp.* isolada de solo de minas de cromita. Conseguindo uma redução de 90% de cromo VI em 144 horas, utilizando uma concentração inicial de 100 mg/L de cromo, com um pH 7 e temperatura de 35 °C.

DALCIN (2009) estudou a redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. A concentração de 58,82 mg/L apresentou os maiores valores de remoção de cromo, numa faixa de 56 a 73%. O tempo médio de residência utilizado na maioria dos experimentos foi de 24 h.

LELES (2010) estudou a redução biológica de Cr (VI) e remoção de cromo total em filtro anaeróbio seguido por um biofiltro submerso com aeração intermitente, utilizando cultura mista de micro-organismos. Os resultados mostraram que para uma concentração de 120 mg/L de cromo (VI), após 168 horas a remoção de cromo ((VI) e total) foram de 100%.

SUZUKI et al., (1992) avaliou a reação em condições aeróbicas em duas etapas para a redução do Cr (VI) para Cr (III). Primeiramente, Cr (VI) aceita uma molécula de NADH e gera Cr (V) como intermediário (Eq. (2.1)), em seguida o Cr (V) aceita dois elétrons para formar Cr (III) (Eq. (2.2)).



CHEUNG e GU (2007) apresentaram o mecanismo da toxicidade do cromo (VI) citado pelos autores (OHTA et al., 1971; OHTAKE et al., 1987; CERVANTES E SILVER, 1992; SILVER et al., 2001) em que o Cr (VI) é absorvido através dos canais de transporte de sulfato na membrana das células de organismos que utilizam sulfato. Em condições fisiológicas normais, Cr (VI) reage espontaneamente com os redutores intracelulares (por exemplo, ascorbato e glutathione) para gerar os intermediários de curta duração Cr (V) e/ou Cr (IV), os radicais livres e o produto final Cr (III) (COSTA, 2003; XU et al., 2004, 2005 apud CHEUNG e GU 2007). O Cr (V) sofre um ciclo redox de um elétron para regenerar Cr (VI) e transferir o elétron do oxigênio. O processo produz espécies de oxigênio reativo (ROS) que

facilmente se combinam com complexos DNA-proteína. Cr (IV) pode ligar a materiais celulares e deter suas funções fisiológicas normais (PESTI et al., 2000; CERVANTES et al., 2001 apud CHEUNG e GU 2007). No meio ambiente, a contaminação Cr (VI) modifica a estrutura das comunidades microbianas do solo (ZHOU et al., 2002; TURPEINEN et al., 2004 apud CHEUNG e GU 2007). Como consequência ocorre a redução das atividades e do crescimento microbiano acumulando o Cr (VI) na matéria orgânica dos solos. A Figura 2.1 resume as diferentes vias seguidas pelo Cr (VI) no interior das células.

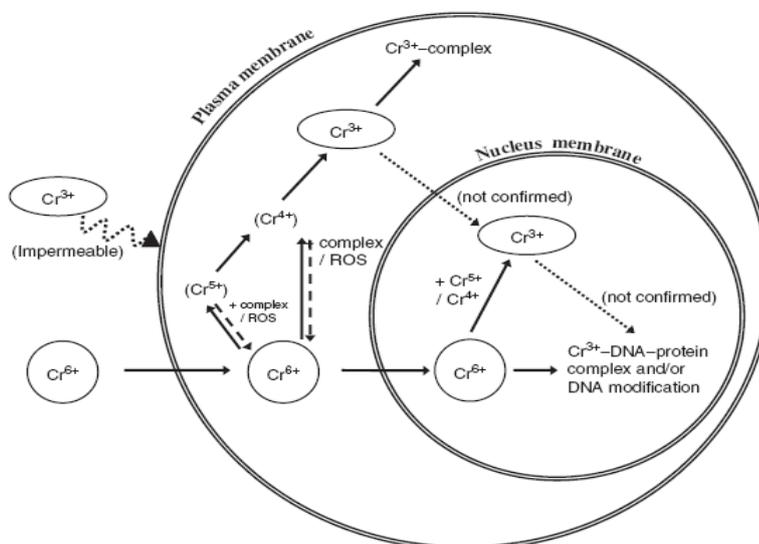


Figura 2.1- Esquema da toxicidade e mutação do Cr (VI). Nos redutores intracelulares do Cr (VI) naturalmente disponíveis é frequentemente obrigatório um redutor de elétron o qual gera Cr (V) e uma grande quantidade de espécies de oxigênio reativo (ROS) que causa os efeitos deletérios do Cr (VI) (modificado a partir de VINCENT (1994) apud CHEUNG e GU 2007)

CHEUNG e GU (2007) em sua revisão bibliográfica sobre os mecanismos de desintoxicação do cromo (VI) por micro-organismos mostraram que na presença de oxigênio, a redução microbiana de Cr (VI) geralmente é catalisada por enzimas solúveis, exceto em *Pseudomonas maltophilia* O-2 e *Bacillus megaterium* TKW3, que utilizam redutases membrana-associada. Duas redutases de Cr (VI) solúveis, ChrR e YieF, foram purificadas de *Pseudomonas putida* MK1 e *Escherichia coli*, respectivamente. ChrR catalisa inicialmente a troca de um elétron seguido por uma transferência de dois elétrons para Cr (VI), com a formação de intermediário(s) Cr (V) e/ou Cr (IV) antes da redução posterior para Cr (III). YieF exibe a transferência de quatro elétrons que reduz o Cr (VI) diretamente Cr (III). Uma

redutase associada à membrana de *B. megaterium* TKW3 foi isolada, porém a sua cinética de redução ainda não teve uma caracterização. Em condições anaeróbias, ambas as enzimas solúveis e associadas à membrana do sistema de transferência de elétrons foram notificadas mediante redução de Cr (VI) como um processo fortuito acoplado a oxidação de um substrato doador de elétrons. Neste processo, Cr (VI) serve como acceptor terminal de elétrons na transferência dos elétrons da cadeia e frequentemente envolvem citocromos (por exemplo, b e c).

Na presença de oxigênio, a redução bacteriana de Cr (VI) comumente ocorre como um processo de dois ou três passos com Cr (VI) inicialmente reduzido para os intermediários de curta duração Cr (V) e/ou Cr (IV) antes da redução posterior para um produto final termodinamicamente estável, Cr (III). No entanto, neste momento não é claro se a redução do Cr (V) para Cr (IV) e Cr (IV) para Cr (III) foi espontânea ou mediada por enzimas (CZAKOVE et al. 1999 apud CHEUNG e GU 2007). NADH, NADPH e o elétron da reserva endógena estão implicados como doadores de elétrons no processo de redução de Cr (VI) (APPENROTH et al., 2000 apud CHEUNG e GU 2007). A Cr (VI) redutase, ChrR, transitoriamente reduz Cr (VI) com a troca de um elétron formando Cr (V), seguido pela transferência de dois elétrons para gerar Cr (III). Embora uma parte do intermediário Cr (V) é espontaneamente re-oxidada para formar espécies de oxigênio reativo (ROS), sua redução pela transferência de dois elétrons catalisada por ChrR reduz a oportunidade de produzir radicais prejudiciais (ACKERLEY et al., 2004 apud CHEUNG e GU 2007). A enzima YieF é a única que catalisa a redução direta de Cr (VI) para Cr (III) pela transferência de quatro elétrons, em que três elétrons são consumidos na redução Cr (VI) e o outro é transferido ao oxigênio. Desde que a quantidade de (ROS) gerada pela YieF na redução de Cr (VI) é mínima, esta é considerada uma redutase mais eficaz do que ChrR para a redução de Cr (VI) (PARK et al., 2002 apud CHEUNG e GU 2007). Um diagrama ilustrando o mecanismo enzimático de redução de Cr (VI) em condições aeróbias é mostrado na Figura. 2.2 (parte superior).

Antigamente, a redução anaeróbia de Cr (VI) era considerada como um processo fortuito sem o fornecimento de energia para o crescimento microbiano (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007). Uma bactéria redutora de sulfato (BRS) isolada utilizava para o seu crescimento a energia gerada durante a redução anaeróbia de Cr<sup>6+</sup> (TEBO e OBRAZTSOVA, 1998 apud CHEUNG e GU 2007) Na ausência de oxigênio, o Cr (VI) pode servir como um acceptor de elétrons terminal na cadeia respiratória de uma grande variedade de doadores de elétrons, incluindo carboidratos, proteínas, gorduras, hidrogênio, NAD(P)H e

reservas endógenas de elétrons (WANG, 2000 apud CHEUNG e GU 2007). A típica redução anaeróbica Cr (VI) é mostrado na Figura. 2.3 (parte inferior).

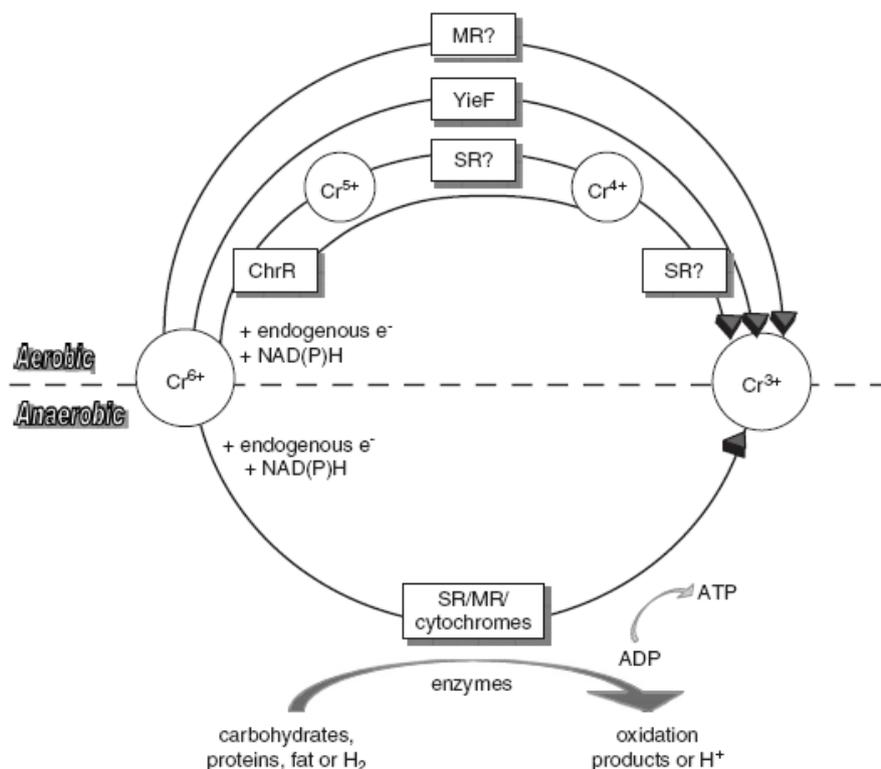


Figura 2.2- Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbicas (superior) e anaeróbicas (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007)

A seleção de enzimas com alta atividade redutora, em que fatores genéticos e/ou engenharia proteômica podem ocorrer um aumento na eficiência, e com o avanço da tecnologia para imobilização de enzimas, especula-se que a aplicação direta das redutases de Cr (VI) pode ser uma técnica promissora para a remediação biológica de Cr (VI) em uma ampla gama de ambientes (CHEUNG e GU 2007).

Os processos até aqui apresentados representam os modos de tratamento para a remoção de metais pesados mais utilizados 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 (COSTA et. al., 1995).

Diante disso, diversas outras maneiras têm sido estudadas a ponto de encontrar um método para a remoção de cromo que seja tão eficiente economicamente quanto aos

resultados de eliminação de cromo VI. Um método novo de remoção por eletromagnetização tem sido utilizado para investigar se os micro-organismos alteram sua fisiologia por meio de campos eletromagnéticos que influenciam na remoção do cromo hexavalente. Este método será apresentado no item 2.5.9 a seguir.

## **2.5.9 – Aplicação de campo eletromagnético no tratamento de efluente**

### **2.5.9.1 - Características e aplicações gerais de campos magnéticos**

Os estudos relacionados ao magnetismo se iniciaram com a descoberta de minérios de ferro que possuíam a propriedade de atrair outros metais não magnetizados. Entre estes metais encontravam-se o ferro, o cobalto e o níquel. Esses fragmentos de minério de ferro foram descobertos na cidade de Magnésia, na Ásia Menor, e por este motivo foram chamados magnetos (KRAUS e CARVER, 1986). Os pólos magnéticos foram descobertos por volta de 1260, quando um monge chamado Pedro Pelegrino apresentou um magneto de hematita. Ele denominou de polos magnéticos as regiões deste material que atraíam outros metais com maior intensidade que outros. Ao tentar separar essas regiões, Pedro Pelegrino descobriu que era impossível separar os pólos magnéticos. Em vez disso, eram criados novos magnetos menores, cada um deste contendo pólos opostos. Os pólos foram chamados de Pólo norte e pólo sul, pois quando pendurado um fio, os mesmos se alinhavam com as direções norte e sul da Terra. Sabe-se que o campo magnético é formado pelo deslocamento de uma carga elétrica, ou seja, ao se deslocar, a carga elétrica gera no espaço ao seu redor, em um plano defasado de 90 graus, uma força magnética que atrairá ou afastará – dependendo da sua polaridade - qualquer outra carga que interaja com ela (QUEVEDO, 1977).

Atualmente, os campos magnéticos estão se tornando cada vez mais importantes, pelo fato de que existe um crescente aumento do número de equipamentos elétricos e eletrônicos que utilizam radiações eletromagnéticas, as quais estão cada vez mais presentes em nosso meio. Também nos diversos tipos de terapia nas quais o campo magnético é utilizado, tal como no uso de campos magnéticos pulsáteis na promoção do reparo de fraturas ósseas, no tratamento da inflamação, além do uso de aparelhos que geram campo magnético estático sobre a pele para o tratamento da dor (BLANK 1995; MALMIVUO e PLONSEY, 1995; McLEAN, ENGSTROM e HOLCOMB, 2001; PEIXOTO, 2001). Além disso, é largamente

utilizado no diagnóstico por Imagem de Ressonância Magnética, que atuam nos pacientes durante 30 minutos, em média (MIYAKOSHI, 2006).

A caracterização do campo magnético efetivo e dos mecanismos de interação com substratos biológicos encontram-se incompleta. A dependência do tempo do efeito, no entanto, sugere lentas mudanças na conformação dos canais iônicos ou enzimas, como por exemplo, fosforilação ou defosforilação de canais de sódio. Estudos apontam para o fato de que campos magnéticos estáticos geram mudança na conformação de proteínas transmembrana e proteínas solúveis para produzir efeitos biológicos significantes (McLEAN et al 2001). Dependendo da forma de magnetização de um material, o mesmo pode ser classificado como diamagnético que sofre fraca influência dos campos magnéticos; paramagnéticos, que sofrem uma magnetização no mesmo sentido do campo aplicado, porém ainda assim é uma magnetização fraca; e os ferromagnéticos, que possuem uma magnetização forte e duradoura no sentido do campo magnético aplicado (LIN, 1994).

IWASAKA et al (2004) estudaram os efeitos de campos magnéticos estáticos sobre a proliferação de leveduras. Realizando a comparação do gás no interior do balão de cultura de levedura com e sem exposição à um campo magnético. Quando a levedura foi exposta a intensidade de 9-14 T de campo magnético com um gradiente de densidade máxima de fluxo de  $dB/dx = 94 \text{ T/m}$ , onde  $x$  é a coordenada de espaço, a taxa de proliferação de levedura sob os campos magnéticos diminuiu após 16 h de incubação.

LI et al (2010) estudaram a produção de eletricidade da *Shewanella* (bactéria), sob campo magnético. Ocorrendo uma melhoria na produção de eletricidade com um aumento no máximo tensão por 20-27%, atribuída à melhor atividade bioeletroquímica, possivelmente através do mecanismo de estresse oxidativo.

LINS (2011) estudou a utilização de campo magnético de baixa intensidade na preservação da qualidade microbiológica, cor e estabilidade oxidativa de carne bovina moída durante armazenamento aeróbio refrigerado. Os resultados mostraram que o campo magnético de baixa intensidade apresenta um potencial para ser utilizado como tecnologia inovadora, em combinação com a refrigeração, na preservação de carnes frescas, porém é necessário melhor entendimento dos mecanismos de ação de campo magnético, principalmente, em alimentos. A exposição ao campo magnético de 1 Hz por duas horas reduziu a contagem de mesófilos aeróbios e o conteúdo de metamioglobina das amostras foram significamente menores.

LEBKOWSKA (2011) estudou o efeito de um campo magnético estático sobre a biodegradação de formaldeído (FA) em águas residuais por lodos ativados. Sendo observado

uma eficiência da biodegradação utilizando uma concentração de FA de 2400-2880 mg/L, obtendo uma remoção de DQO de 26%.

TAVIZON et al (2012) estudaram o efeito do campo magnético sobre o crescimento, a absorção de arsênico e atividade amilolítica total de sementes de algaroba (*Prosopis juliflora* x *P. velutina*). O estudo forneceu uma nova estratégia para aumentar a granulação de nitrificação aeróbia através da aplicação de uma intensidade de 48,0 mT campo magnético estático, a agregação de ferro diminuiu o tempo de granulação total de 41 a 25 dias, melhorando as propriedades de definição de grânulos e estimulando a secreção de substâncias poliméricas extracelulares. Experimentos de longa duração mostraram que uma intensidade de campo 48,0 mT magnética poderia aumentar as atividades e crescimento de nitrito de bactérias oxidadoras. Estas descobertas sugerem que o campo magnético é útil e viável para acelerar a granulação aeróbia de nitrificação.

#### **2.5.9.2 – Exposição ao campo magnético**

Atualmente, a exposição a vários tipos de campos eletromagnéticos é comumente encontrada. Campos eletromagnéticos de frequência extremamente baixa, gerados de linhas de força, campos eletromagnéticos de alta frequência através de telefones celulares e computadores e campo magnético estático pela imagem de ressonância magnética são fontes familiares mais comuns de exposição (IKEHATA et al., 1999).

Vários estudos experimentais realizados nos últimos 30-40 anos têm examinado os efeitos da exposição aguda e crônica em animais de laboratório a campos magnéticos estáticos e poucos efeitos adversos têm sido identificados. No entanto, com o desenvolvimento de eletromagnetos no século IX e de magnetos supercondutores no século XX, tornou-se possível a exposição de seres humanos a intensos campos magnéticos (SAUNDER, 2005). A interação de campo magnético estático com organismos vivos é um campo de investigação de crescimento rápido. Uma das razões extremamente importantes para se aprofundar os estudos sobre o verdadeiro modo de ação dos campos magnéticos em organismos vivos é a necessidade de proteger a saúde do homem. Isto, devido à provável introdução no futuro, de novas tecnologias como trens com levitação magnética e o uso terapêutico dos campos eletromagnéticos como uso da imagem de ressonância magnética e a exposição a campos eletromagnéticos como agente quimioterápico (DINI e ABRRO, 2005). A ação dos campos magnéticos nos sistemas biológicos é ligada à propriedade da estrutura molecular da

membrana que tem o potencial para ser influenciado por estes campos. Muitos componentes inorgânicos e aproximadamente todos os componentes orgânicos têm algum grau de diamagnetismo. Um mecanismo geral para a ação de intensidade moderada dos campos nos sistemas biológicos pode ser explicado através de seu efeito na estrutura molecular das membranas excitáveis; um efeito suficiente para modificar a função dos canais iônicos específicos encontrados nessas membranas. Um campo de moderada intensidade pode afetar a rotação das moléculas de fosfolípídeos da membrana em consequência da sua propriedade diamagnética coletiva, o que de fato, explica virtualmente, os bioefeitos atribuídos a este campo (DINI e ABRRO, 2005).

Os organismos são capazes de responder a uma grande variedade de estímulos ambientais e estresses (incluindo os campos magnéticos), promovendo mudanças intra e extracelulares que podem ser classificadas como irreversíveis ou reversíveis e resultarem em mudanças de células e de suas organelas. As modificações celulares e moleculares induzidas quando os campos magnéticos interagem com materiais biológicos são, no entanto, dependentes da duração da exposição, da penetração no tecido e da geração de aquecimento, os quais por sua vez, estão relacionados à sua intensidade e frequência do estímulo. Assim, respostas celulares dependem não somente da intensidade e frequência do campo, mas também do tipo de campo (estático ou oscilatório), na forma de onda (senoidal, quadrada, etc), na condição biológica e no tipo da célula exposta (DINI e ABRRO, 2005, SAFFER e PHILLIPS, 1996). É amplamente conhecido que as mudanças morfológicas e estruturais para a membrana plasmática interferem em muitos aspectos funcionais e estruturais das células, levando a mudanças na forma da célula, no arranjo do citoesqueleto, no fluxo iônico, na distribuição de receptores e na fagocitose (DINI e ABRRO, 2005).

A exposição prolongada a baixos níveis de campos magnéticos, similar aos emitidos por aparelhos domésticos comuns como secadores de cabelo, cobertores elétricos e aparelhos de barbear, pode causar danos no DNA da célula cerebral, de acordo com os pesquisadores do departamento de Bioengenharia da University of Washington. Os cientistas descobriram que o dano causado por leves exposições parece se acumular com o passar do tempo. Neste estudo, os pesquisadores descobriram que ratos expostos a um campo 60 hertz por 24 horas mostraram danos significativos no DNA, e ratos expostos por 48 horas alcançaram danos maiores ao DNA celular cerebral. A exposição também resultou em um aumento do apoptose, "ou suicídio celular", um processo pelo qual a célula se autodestrói, não conseguindo se recuperar sozinha (<http://emedix.uol.com.br/not/not2004/04fev18med-ehp-etl-magnetico.php> - acessado em 13/05/2012).

Os resultados discordantes publicados de diferentes laboratórios demonstram que o problema ainda não está resolvido totalmente e os diversos autores utilizam campos com densidades de fluxo com diversos valores. Esta é a base para que se estabeleçam condições de exposição que levam a determinar os parâmetros físicos e biológicos influenciáveis nos efeitos biológicos do campo eletromagnético (RUIZ GOMEZ, 2004).

---

## CAPÍTULO 3

### MATERIAL E MÉTODOS

---

#### 3.1 – Local de Execução

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Bioquímica (NUCBIO) e Unidade Avançada da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

#### 3.2 - Fontes de micro-organismos

Para a realização deste trabalho foram utilizadas culturas mistas obtidas a partir do lodo de uma indústria de curtume situada na cidade de Franca-SP, AMCOA - Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca/SP.

#### 3.3 – Adaptação dos micro-organismos

Na manutenção e no crescimento dos micro-organismos foi utilizado o meio de cultura apresentado na Tabela 3.1. Este meio de cultura possibilitou a nutrição, o crescimento e a multiplicação dos micro-organismos.

**Tabela 3.1:** Reagentes utilizados na manutenção dos micro-organismos.

Reagentes	[g/L]
NH <sub>4</sub> Cl	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,001
CH <sub>3</sub> COONa. 3H <sub>2</sub> O	8,0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5
Levedura Cervejeira Residual	8,0

Colocou-se nos erlenmeyers 50 mL do lodo proveniente da AMCOA e 250 mL de meio de cultura em 8 erlenmeyers de 500 mL. Durante 30 dias foi realizada a adaptação ao meio de cultura e conseqüentemente o aumento do inóculo. Os erlenmeyers contendo o meio

e a cultura mista eram colocados sob constante agitação de 150 rpm, a temperatura de  $27^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , durante 24 horas. Após este período as amostras foram centrifugadas numa rotação de 12500 rpm, com a temperatura em torno de  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , durante 10 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi armazenado para posterior tratamento e o sólido transferido para novo meio de cultura. Para acompanhar o crescimento dos micro-organismos realizou-se a análise de Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV), segundo APHA (2005). A Figura 3.1. a seguir nos mostra os erlenmeyers contendo a cultura mista no processo de alimentação de meio de cultura.



**Figura 3.1:** Meio de cultura alimentado.

Posteriormente, seguiu-se a adaptação dos micro-organismos com diferentes concentrações de cromo. As concentrações de cromo (VI) estudadas foram de 30, 50, 75 e 100 mg/L, utilizando o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dicromato de potássio) como fonte de cromo hexavalente.

Os meios contendo cromo foram incubados em câmara de agitação a  $27^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Após este período foram retiradas alíquotas de 30 mL para centrifugação a 12.500 rpm por 10 min. Este procedimento visa a remoção das células para avaliação do sobrenadante em relação à concentração de cromo hexavalente, de DQO e da concentração de biomassa em relação a concentração de sólidos suspensos voláteis. Estas análises possibilitaram o acompanhamento da biomassa em sua fase de adaptação, quando a biomassa atingia o valor em torno de 7 g/L, esta cultura já estava apta para realização do mesmo procedimento anterior. Após adaptação na presença do meio e cromo, a cultura mista foi transferida para dois reatores bateladas com agitadores mecânicos, um para ser colocado na presença de campo magnético outro em um lugar afastado com o intuito de analisar o comportamento da redução de cromo (VI) e a provável morte celular dos micro-organismos de cada um dos reatores.

### 3.4 – Campo Eletromagnético

Os tratamentos com campo magnético foram conduzidos utilizando-se um equipamento gerador do campo magnético pulsado que consiste de uma bobina ligada a um controlador de frequência. O sinal do campo magnético gerado é do tipo onda quadrada. A bobina é refrigerada por água proveniente de um refrigerador. A água passa em uma serpentina sobre a fiação de uma bobina. O equipamento foi construído pelo professor Dr. Ernane José Xavier Costa – Professor da USP de Pirassununga-SP, podendo ser visualizado na Figura 3.2. a seguir.



**Figura 3.2:** Equipamento produtor de campo magnético.

Conforme já descrito anteriormente, um reator com agitação constante ficou sob efeito desse campo e outro foi posicionado distante do campo, a título de comparação entre as duas culturas de micro-organismos.

### 3.5 – Testes preliminares

Primeiramente foram realizados testes preliminares com o objetivo principal deste primeiro experimento foi verificar o comportamento da redução de cromo hexavalente e das perdas de biomassa em relação às variáveis diâmetro do biorreator de 8 e 12 cm nas frequências de campo de 1 e 2 Hz. O tempo de fermentação foi de 4 horas sendo 2 horas de

campo, colocadas em intervalos de meia e meia hora de aplicação de campo e intervalos de meia hora para esfriar o equipamento gerador de campo eletromagnético. Já o pH do efluente foi mantido em torno de 7, enquanto o volume de efluente foi fixado em 500 mL.

As condições de operações estão apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Testes preliminares com presença de campo magnético.

Experimentos	Concentração de Cr (VI) [mg/L]	Diâmetro do Reator [cm]	Frequência de Campo Magnético [Hz]	Tempo de Campo Magnético [h]	Tempo de Fermentação [h]	Volume de efluente [mL]
I	100	8	1	2	4	500
II	100	8	2	2	4	500
III	100	12	1	2	4	500
IV	100	12	2	2	4	500

Os resultados preliminares serviram de base para o prosseguimento das atividades propostas. Posteriormente, escolheu-se o reator de acordo com o diâmetro, que apresentou melhor rendimento.

Nas etapas posteriores os experimentos foram realizados visando sempre uma maior redução de cromo (VI) alterando variáveis como frequência, concentração de cromo e volume de efluente.

### 3.6 – Testes posteriores

#### 3.6.1 - Testes realizados com diferentes frequências de campo eletromagnético

Com o diâmetro de reator fixado, continuou-se com o volume de 500 mL inicial e a concentração de cromo (VI) inicial de 100 mg/L variando a frequência (1,2,5 e 10 Hz) de campo magnético, onde pôde-se estudar o comportamento dessa variável em relação à redução de cromo (VI), remoção de cromo total e DQO, e avaliar a resistência dos micro-organismos de acordo com o aumento da frequência.

### **3.6.2 - Testes variando o volume de efluente inicial**

Continuando os experimentos, avaliou-se o comportamento dos micro-organismos, foram realizados testes variando o volume, podendo verificar a influência de um volume maior ou menor frente às respostas desejadas. As quantidades de volumes avaliadas fora de 300, 500 e 1000 mL

### **3.6.3 - Estudo de Cinética**

Foi realizado um teste de cinética utilizando um tempo maior de campo magnético, para analisar o comportamento dos resultados, se estes depois de um certo tempo ocorreria uma mudança significativa.

### **3.6.4 - Testes realizados modificando a concentração de cromo VI inicial**

Com o mesmo intuito da variação de outros parâmetros, variou-se a concentração inicial de cromo (VI) e estudou o comportamento frente a essa mudança. As concentrações estudadas foram de 50, 100, 150 e 200 mg/L.

## **3.7 – Teste do “Branco”**

Foi realizado um teste com um branco, amostra livre de micro-organismos, com o intuito de estabelecer a relação da redução de cromo (VI) com a utilização de campo magnético. Utilizando as condições iniciais de 100 mg/L de concentração de cromo, volume de 500 mL e frequência de 5 Hz.

## **3.8 – Procedimentos analíticos**

### **3.8.1 - Análise de sólidos voláteis**

Os sólidos voláteis foram determinados pelo método de sólidos fixos e voláteis à temperatura de 550°C de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 2005).

### **3.8.2 – Análises de cromo hexavalente**

Para a quantificação da concentração de cromo preparou-se uma curva de calibração segundo método Colorimétrico/3500-Cr B e uso do espectrofotômetro com leitura de absorbância a 540 nm de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 2005).

#### **3.8.2.1 – Curva de calibração para o cromo VI**

Para a quantificação da concentração de cromo, preparou-se uma curva de calibração que relacionasse a absorbância com a concentração de cromo, segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, com leitura de absorbância a 540 nm conforme metodologia do APHA (2005). A curva de calibração foi realizada para uma faixa de concentração de 0,1 a 1 micrograma por mililitro (Anexo 1).

### **3.8.3 - Análises de cromo total**

Para a determinação do cromo total utilizou-se o método colorimétrico da s-difenilcarbazida de acordo com a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

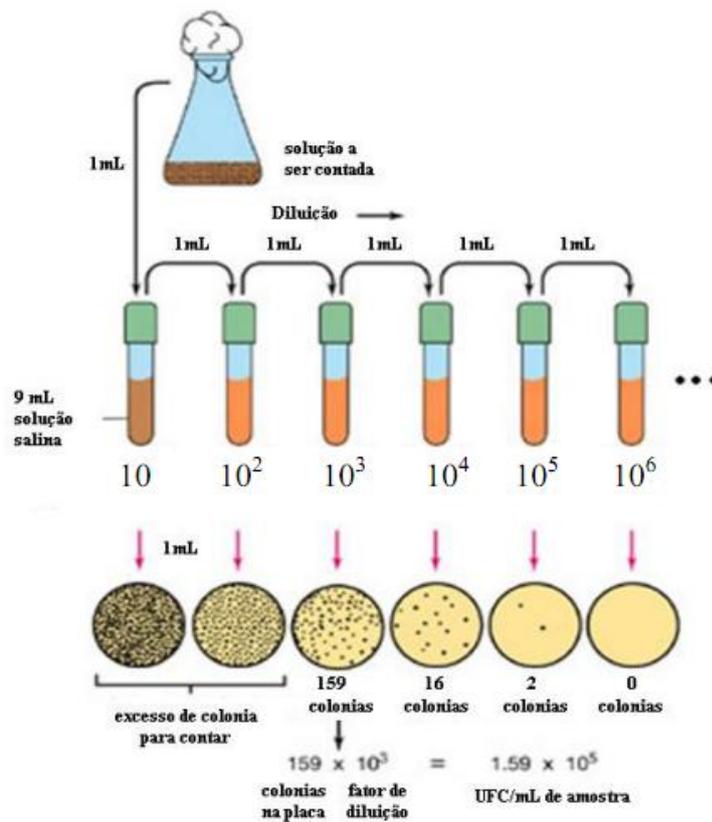
### **3.8.4 – DQO (Demanda Química de Oxigênio)**

A Demanda Química de Oxigênio mede a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da parte orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida. A medição da DQO foi realizada segundo o método colorimétrico de acordo com a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 2005).

### 3.8.5 - Contagem de Viáveis

Procedimento também conhecido como contagem em placa, que estima o número de células viáveis (isto é, capazes de se reproduzir) em uma amostra. Esta metodologia envolve a coleta de alíquotas de uma cultura microbiana em diferentes tempos de crescimento, as quais são então inoculadas em meio sólido. Após a incubação dos meios, geralmente por dois dias, o número de colônias é contado. Como uma colônia normalmente é originada a partir de um organismo, o total de colônias que se desenvolvem no meio corresponde ao número de células viáveis presentes na alíquota analisada. Esta técnica deve ser realizada empregando-se várias diluições ( $10^0$  a  $10^{12}$  células) das amostras. A contagem de viáveis pode ser feita pela semeadura em superfície ou em profundidade ("pour plate").

Neste trabalho foi realizado em profundidade, onde se inoculou 1,0 ml de células. Esta metodologia é amplamente utilizada, exibindo elevada sensibilidade e permitindo também a contagem de diferentes tipos de micro-organismos, pelo emprego de meios seletivos (meios que favorecem o crescimento de um determinado tipo ou grupo de organismo) e/ou seletivos e diferenciais (meios que além de favorecerem o desenvolvimento de um tipo ou grupo de organismo, também permite sua distinção, a partir de alguma característica fenotípica). O meio utilizado neste experimento foi o meio caldo de nutriente recomendado para cultivo e enriquecimento de bactérias..O procedimento encontra-se ilustrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Ilustração do método de contagem de viáveis. (Adaptado de Madigan et al., Brock Biology of Microorganisms, 2003)

### 3.9 - Teste do sinal gerado pelo campo magnético

Foi realizado um teste para avaliar o sinal gerado pelo campo magnético a 0,5 Hz captado pela sonda Hall. (Anexo 2).

---

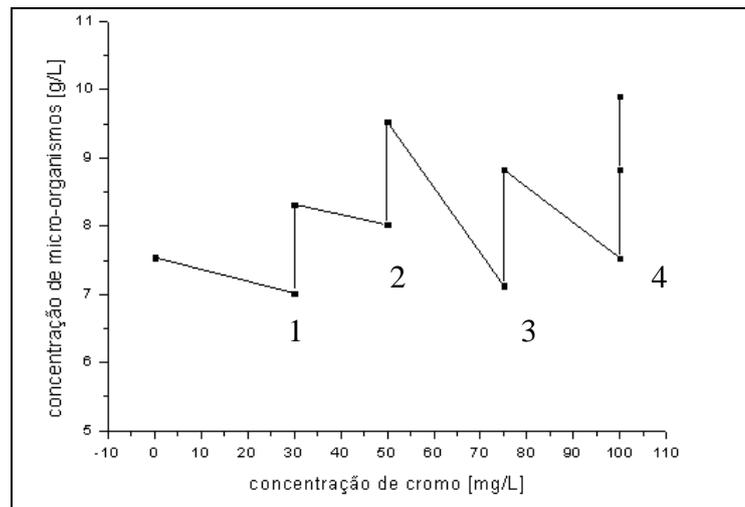
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 4.1 - Aclimação do meio de cultura ao Cr (VI)

Após o período de adaptação dos micro-organismos ao meio de cultura começou a aclimação dos micro-organismos ao Cr (VI), adicionando dicromato de potássio, ocorrendo assim a seleção de micro-organismos resistentes ao cromo hexavalente. Esta aclimação ao cromo hexavalente da cultura mista, foi acompanhada pela medida do crescimento celular através da medida dos sólidos voláteis solúveis. A Figura 4.1 mostra o comportamento desses micro-organismos apresentando os dados de SSV em relação à adaptação ao Cr (VI) durante um período de 30 dias.



**Figura 4.1:** Comportamento dos sólidos voláteis durante o período de adaptação da cultura mista ao cromo VI. Os pontos representam as análises realizadas após a adição de cromo VI nas concentrações estudadas.

De acordo com a Figura 4.1, no ponto 1 foi adicionado 31,05 mg/L de cromo VI, e após a verificação de crescimento celular mostrando resistência da cultura ao cromo hexavalente adicionou-se no ponto 2, 50, 10 mg/L de cromo VI. Este procedimento foi repetido para a adição das concentrações de 75,6 mg/L (ponto 3) e de 99,99 mg/L de cromo VI (ponto 4). Os pontos 1, 2, 3 e 4 mostram a concentração inicial de biomassa após a adição de cromo. Estes valores são menores porque era feito um novo meio de cultura, no qual era adicionado toda a biomassa centrifugada a este meio. Observa-se que com o aumento na

concentração de cromo VI, com a adição de dicromato de potássio, houve um aumento na concentração de SSV para todas as concentrações. Este comportamento mostra claramente que, em relação ao crescimento celular, os micro-organismos adaptaram bem ao aumento da concentração de cromo utilizada.

Na Tabela 4.1 estão os resultados médios das análises realizadas em duplicata para as concentrações iniciais e finais do cromo VI durante o período de 48 h no processo de aclimação, juntamente com a porcentagem de remoção de cromo VI encontrada.

**Tabela 4.1:** Resultados de redução de cromo (VI) em % durante o processo de aclimação da cultura mista.

[ ]i de cromo VI (mg/L)	[ ]f de cromo VI (mg/L)	Remoção cromo (%)
31,05 ± 0,212	0,000 ± 0,000	100,0 ± 0,000
50,10 ± 0,424	0,030 ± 0,014	99,94 ± 0,028
75,60 ± 0,424	0,030 ± 0,014	99,96 ± 0,014
99,99 ± 0,014	0,055 ± 0,007	99,95 ± 0,007

[ ]i = concentração inicial; [ ]f = concentração final.

Os resultados mostram que em todas as concentrações estudadas, verificou-se remoções significativas da concentração do cromo hexavalente para a cultura mista obtida do lodo da AMCOA no período em que se realizaram os experimentos. Assim, optou-se por inicialmente estudar o efeito de campo eletromagnético na concentração de 100 mg/L, baseando-se em concentrações de cromo total presentes em alguns efluentes de curtumes e nos resultados satisfatórios obtidos na etapa de aclimação da cultura mista.

DERMOU *et al.* (2007) em seus trabalhos observaram que de acordo com o aumento da concentração de cromo VI nas amostras, menores eram as porcentagens de remoção apresentadas no final dos testes. Analogamente ao trabalho deles, este trabalho apresentou menores porcentagens de remoção de cromo VI à medida que a sua concentração inicial foi aumentada.

CHEN e GU (2005) demonstraram que nos primeiros dias de análises em que as bactérias ainda não haviam sido aclimatadas não foi verificado redução de Cr (VI), mas à medida que elas foram se adaptando ao meio, com o passar do tempo, a concentração de Cr (VI) foi diminuindo cada vez mais, até chegar, em algumas condições na eliminação total desse composto.

#### 4.2 - Teste do “Branco”

Para avaliar a relação de redução de cromo (VI) com a frequência de campo magnético, realizou-se este teste com o meio sem a utilização de micro-organismos. Efetuou-se essa análise utilizando as seguintes condições iniciais, volume de 500 mL, concentração inicial de cromo de 100 mg/L, frequência de 5 Hz e reator de 12 cm de diâmetro.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Resultados de concentração de cromo VI [mg/L] para os experimentos com o branco. Utilizando uma frequência de 5 Hz e volume de 500 mL de meio.

<b>Tempo Campo [h]</b>	<b>Tempo Processo [h]</b>	<b>Sem Campo [mg/L cromo VI]</b>	<b>Com Campo [mg/L cromo VI]</b>
1	2	100±0,7	100±0,8
2	4	100±0,5	100±0,6
3	6	100±0,7	100±0,7
4	8	100±0,6	100±0,5
5	10	100±0,8	100±0,4
6	12	100±0,4	100±0,9

Pelos experimentos realizados, notou-se que não houve interferência da frequência do campo magnético diretamente na redução de cromo hexavalente, acreditando-se que o campo interfere no comportamento dos micro-organismos.

#### 4.3 - Experimentos preliminares de aplicação do campo magnético

O objetivo principal deste primeiro experimento foi avaliar o comportamento da remoção de cromo hexavalente e das perdas de biomassa em relação às variáveis diâmetro do biorreator de 8 e 12 cm nas frequências de campo de 1 e 2 Hz. O tempo de fermentação foi de 4 horas sendo 2 horas de campo, colocadas em intervalos de meia e meia hora de aplicação de campo e intervalos de meia hora para esfriar o equipamento gerador de campo eletromagnético. Já o pH do efluente foi mantido em torno de 7, enquanto o volume de efluente foi fixado em 500 mL. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Resultados dos testes preliminares, utilizando reatores de 8 e 12 cm de diâmetro na frequência de campo eletromagnético de 1 e 2 Hz, com concentração inicial de 100 mg/L de Cr.

	Reator de 8 cm e frequência de 1 Hz		Reator de 12 cm e frequência de 1 Hz		Reator de 8 cm e frequência de 2 Hz		Reator de 12 cm e frequência de 2 Hz	
	Sem Campo	Com Campo	Sem Campo	Com Campo	Sem Campo	Com Campo	Sem Campo	Com Campo
<b>Redução de Cr (VI) [%]</b>	52,9±0,5	53,2±0,8	52,7±0,6	54,6±1,0	52,9±0,4	62,2±0,7	53,5±0,4	70,9±1,0
<b>Crescimento Celular[g/L]</b>	0,82±0,2	0,14±0,3	0,74±0,2	0,45±0,4	0,79±0,3	0,32±0,3	0,88±0,4	0,42±0,2
<b>SSV (inicial) [g/L]</b>	3,4±0,5	3,8±0,4	3,60±0,4	3,9±0,4	3,5±0,6	3,4±0,5	3,7±0,5	3,2±0,6

Concentração inicial de Cr VI =  $97,8 \pm 1,2$  mg/L.

Na Tabela 4.2 pode-se perceber especificamente, que há sempre uma melhor redução com a presença de campo eletromagnético, tanto para diferentes diâmetros de reatores quanto para diferentes frequências. No geral, quanto mais se aumentou a frequência de campo e o diâmetro do reator houve uma melhor redução de cromo VI, o que possibilitou a continuação dos testes, com o aumento da frequência para verificação de melhores reduções de Cr (VI). Sabe-se que nas extremidades da bobina as linhas de campo sofrem desvios, e o campo que no centro do aparelho é uniforme em suas extremidades apresenta uma diferença de potencial. Como a superfície superior do efluente encontrava-se na extremidade da bobina, no reator de maior diâmetro houve maior ação desta diferença de potencial do campo o que pode ter contribuído para o melhor desempenho dos micro-organismos na redução de cromo VI. O maior diâmetro de reator estudado foi de 12 cm, por não ter a possibilidade de encaixe de reatores maiores dentro do compartimento de produção das ondas eletromagnéticas. Portanto, os testes posteriores foram realizados no reator de diâmetro 12 cm e frequências maiores permitidas pelo aparelho, isto é, avaliou-se a influência das frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Nota-se também que em todas as condições, o crescimento celular foi um pouco maior quando o microrganismo não estava sob ação do campo eletromagnético.

#### 4.4 – Testes realizados com diferentes frequências de campo eletromagnético

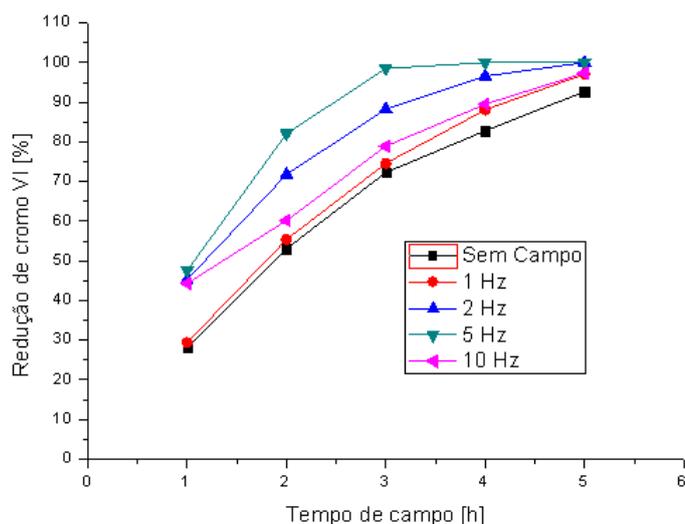
No reator com volume 500 mL de efluente (v) e com diâmetro de 12 cm (dr) realizaram-se os testes de redução de cromo VI, juntamente com as análises de cromo total, contagem celular de viáveis (para verificar se ocorreram mortes celulares) e remoção de

DQO. Testes semelhantes modificando somente a frequência de campo magnético foram realizados para 1, 2, 5 e 10 Hertz. A concentração inicial de cromo ( $Cr_0$ ) utilizada foi de 100 mg/L. Os resultados obtidos em relação à redução de cromo VI em porcentagem [%] estão apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.2.

**Tabela 4.4:** Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1,2, 5 e 10 Hz. Volume de efluente de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	28,2±0,7	29,4±0,9	45,3±1,0	47,6±0,6	44,3±1,0
2	4	53,1±1,0	55,4±1,0	71,8±1,0	82,1±0,7	60,2±1,0
3	6	72,3±0,9	74,6±1,0	88,3±0,9	98,5 ±0,3	78,9±1,0
4	8	82,8±0,6	88,1±0,7	96,6±0,4	100	86,5±0,9
5	10	92,7±0,8	97,1±1,2	100	100	95,4±0,7

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 94,51; 97,4 e 98,1 mg/L.



**Figura 4.2:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 500\text{ mL}$ .

Todas as frequências estudadas mostraram maiores valores de redução relativamente comparados aos resultados obtidos para os micro-organismos sem a presença de campo magnético, este comportamento mostra que a ação do campo foi efetiva na redução de cromo VI. Este fato pode estar relacionado à ação do campo eletromagnético no processo de transferência de carga que ocorre na redução de cromo VI para cromo III pela ação dos microrganismos. Analisando a Figura 4.2 e os resultados preliminares verificou-se uma maior redução de Cr VI na frequência de 5 Hz. Nesta frequência verifica-se que em 6 horas de processo (3 horas de campo) a redução de cromo VI atingiu valores próximos de 100%,

enquanto que a redução de cromo VI no reator sem ação do campo foi de 72%. Esta redução de tempo de processo é muito interessante do ponto de vista econômico e de diminuição do volume de biorreator. Supondo que a ação do campo pode aumentar o stress celular e que em resposta a esse estímulo, a célula pode produzir metabólitos capazes de reduzir a concentração de cromo VI, o aumento na frequência de campo pode ter contribuído para a redução mais rápida de cromo VI. Porém, observa-se que para a frequência de 10 Hz, nas primeiras 2 horas de processo a redução é próxima dos valores obtidos para frequência de 5 Hz e depois os valores aproximam para reduções obtidas para frequência de 1 Hz. Este comportamento mostra que a partir de certo valor de frequência, a ação do campo com o tempo pode gerar um grande stress na célula e pode até ocasionar a morte celular.

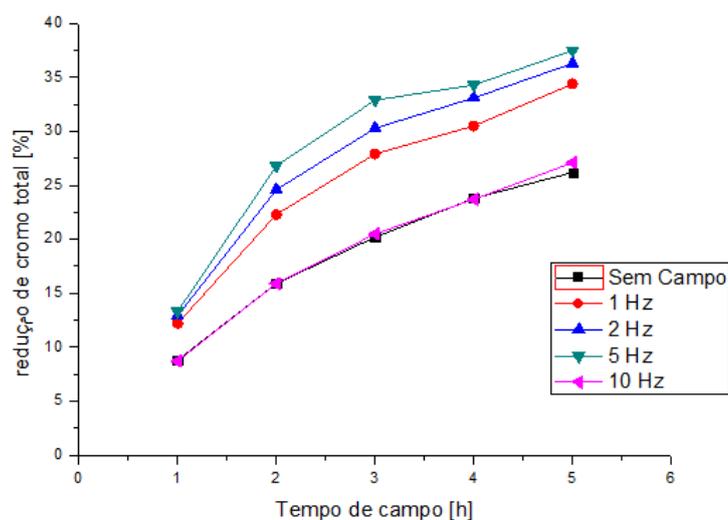
DHAL et al (2010) estudando a redução de cromo VI por *Bacillus sp.* isolada de solo de minas de cromita, alcançou uma redução de 90% de cromo VI em 144 horas, utilizando uma concentração inicial de 100 mg/L de cromo. DALCIN (2009) estudou a redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo, com uma concentração de 58,82 mg/L apresentou os maiores valores de remoção de cromo, numa faixa de 56 a 73%, utilizando tempo médio de residência na maioria dos experimentos de 24 h. LELES (2010) estudou a redução biológica de Cr (VI) e remoção de cromo total em filtro anaeróbio seguido por um biofiltro submerso com aeração intermitente, utilizando cultura mista de micro-organismos. Os resultados mostraram que para uma concentração de 120 mg/L de cromo (VI), após 168 horas a remoção de cromo ((VI) e total) foram de 100%. Neste trabalho para uma concentração inicial de 100 mg/L de Cr, o tempo necessário para redução total de Cr (VI) foi de apenas 8 horas de processo.

Na Tabela 4.5 e na Figura 4.3 estão apresentados os resultados referentes à remoção de cromo total em porcentagem [%], nas mesmas condições utilizadas para os resultados da Tabela 4.4.

**Tabela 4.5:** Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1,2,5 e 10 Hz. Volume de efluente de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	8,8±0,8	12,2±0,6	12,9±0,9	13,3±0,7	8,7±0,2
2	4	15,9±0,6	22,3±0,6	24,6±0,7	26,8±0,6	15,2±0,2
3	6	20,2±0,7	27,9±0,4	30,3±0,7	32,9±0,6	19,5±0,3
4	8	23,8±0,8	30,5±0,6	33,1±0,6	34,3±0,2	22,7±0,5
5	10	26,2±0,7	34,4±0,5	36,3±0,3	37,5±0,8	25,1±0,4

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 101,6; 100,7 mg/L.



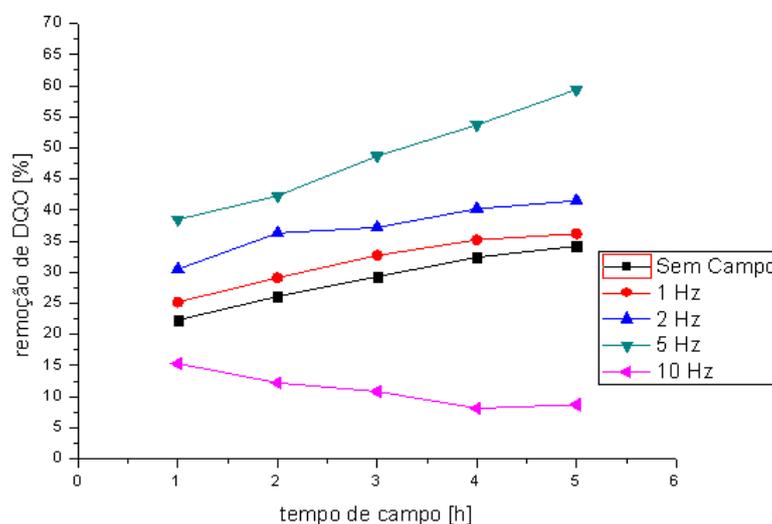
**Figura 4.3:** Perfil de redução de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

De acordo com a Tabela 4.5 e Figura 4.3 nota-se que há uma maior remoção de cromo total na presença de campo magnético nas frequências de 1, 2 e 5 Hz, sendo a máxima remoção alcançada em torno de 38% para frequência de 5 Hz. Este comportamento mostra que a ação do campo também contribuiu para a remoção de cromo total. Este fato pode estar relacionado à ação do campo no processo de bioadsorção que pode ocorrer. Segundo DÖNMEZ et al. (1999) 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, quelação de metais, troca-iônica; além de adsorção e microprecipitação inorgânica. Utilizando uma frequência de 10 Hz, notou-se que não houve diferença entre os meios com e sem a aplicação de campo magnético. Este fato pode estar relacionado à possível morte celular devido à alta frequência de campo utilizada. Desta forma fixou-se a frequência de 5 Hz para estudos posteriores. Os resultados de remoção de DQO estão apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.4.

**Tabela 4.6:** Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	22,3±0,9	25,2±1,0	30,5±1,0	38,5±0,9	15,3±1,0
2	4	26,1±0,7	29,1±0,9	36,3±0,7	42,3±0,7	12,2±1,0
3	6	29,3±1,0	32,7±1,0	37,2±0,8	48,7±1,0	10,8±0,9
4	8	32,4±1,0	35,2±0,8	40,4±1,0	53,7±1,0	8,1±0,8
5	10	34,2±1,0	36,2±1,0	41,5±1,0	59,4±1,0	8,7±0,9

Valores experimentais de DQO inicial: 12.704,6; 12.428,9 mg/L



**Figura 4.4:** Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 500\text{ mL}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.4 mostram que a remoção de DQO também aumenta com o aumento da frequência de campo até 5 Hz. Segundo DINI E ABRRO, 2005, a ação dos campos magnéticos nos sistemas biológicos é ligada à propriedade da estrutura molecular da membrana excitável, esta ligação exerce um efeito suficiente para modificar a função dos canais iônicos específicos encontrados nas membranas. Assim, a ação do campo pode ter facilitado o transporte de matéria orgânica através da membrana celular, o que pode ter contribuído para maior remoção de carga orgânica de forma intra e extra celular. Porém, verifica-se que na frequência de 10 Hz, a remoção de DQO apresentou uma ligeira queda, provavelmente devido à ocorrência de morte dos micro-organismos o que proporcionou uma diminuição no consumo de matéria orgânica. Além disso, pode ter ocorrido lise celular com a liberação de matéria orgânica para o meio o que pode ter contribuído para a

menor remoção de DQO, nesta frequência. Todos os resultados apresentados anteriormente para a frequência de 10 Hz mostrou que seria importante fazer a contagem celular por plaqueamento, visando verificar a quantidade de células vivas ao longo do processo. Os resultados obtidos para a contagem de micro-organismos em placas estão apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) e de sólidos voláteis em suspensão (g/L).

Hz	[ ]cel. i <sup>-</sup>	C.M. i <sup>-</sup>	[ ]cel. f <sup>-</sup>	C.M. f <sup>-</sup>	[ ]cel. i <sup>+</sup>	C.M. i <sup>+</sup>	[ ]cel. f <sup>+</sup>	C.M. f <sup>+</sup>
1	1,2*10 <sup>9</sup>	3,5±0,5	1,7*10 <sup>10</sup>	4,8±0,4	1,4*10 <sup>9</sup>	3,7±0,7	2,8*10 <sup>9</sup>	4,0±0,6
2	1,2*10 <sup>9</sup>	3,4±0,5	1,6*10 <sup>10</sup>	4,6±0,5	1,4*10 <sup>9</sup>	4,0±0,7	3,0*10 <sup>9</sup>	3,9±0,2
5	1,1*10 <sup>9</sup>	3,3±0,4	1,1*10 <sup>10</sup>	5,0±0,3	1,1*10 <sup>9</sup>	3,5±0,7	2,2*10 <sup>9</sup>	3,1±0,5
10	1,5*10 <sup>9</sup>	3,6±0,3	1,3*10 <sup>10</sup>	4,9±0,4	1,2*10 <sup>9</sup>	4,0±0,4	9,7*10 <sup>6</sup>	2,0±0,6

[ ]cel i<sup>-</sup> = concentração inicial de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel f<sup>-</sup> = concentração final de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel i<sup>+</sup> = concentração inicial de células com campo (UFC/mL), [ ]cel f<sup>+</sup> = concentração final de células com campo (UFC/mL), C.M. i<sup>-</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) inicial sem campo, C.M. f<sup>-</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) final sem campo, C.M. i<sup>+</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) inicial com campo, C.M. f<sup>+</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) final com campo.

Os resultados apresentados na Tabela 4.7, mostram que sem a ação do campo ocorre um pequeno aumento na concentração de biomassa e com o campo eletromagnético, até a frequência de 5 Hz, a concentração de biomassa é constante. Porém, verificou-se que para a frequência de campo de 10 Hz, houve uma queda de 1,2\*10<sup>9</sup> UFC/mL na concentração de células no início dos testes para 9,7\*10<sup>6</sup> UFC/mL no final da aplicação do campo para o intervalo de tempo estudado. Estes resultados mostram que nesta frequência houve morte celular e também se verificou uma seleção das culturas resistentes à aplicação de campo. Esta última verificação foi observada visualmente, pois se notou um menor número de colônias em termo de formato e de coloração. Observando ao microscópio notou-se que várias formas de micro-organismos haviam desaparecido na frequência de 10 Hz em relação às demais frequências. Nota-se também que a concentração de biomassa também diminuiu o que confirma a hipótese de lise celular. Este resultado confirma as hipóteses levantadas anteriormente para os resultados obtidos para a redução de cromo VI e a remoção de cromo total e de DQO, na frequência de 10 Hz.

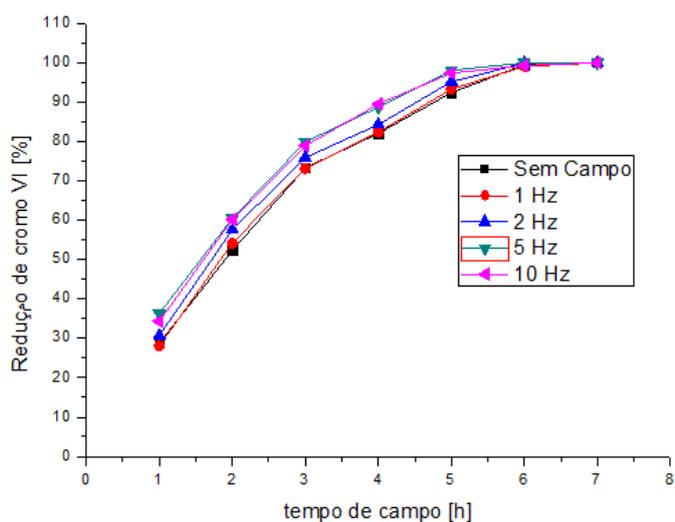
#### 4.5 – Testes de remoção de cromo VI aumentando o volume de efluente inicial

Os resultados para a verificação do comportamento da redução de cromo VI, para o volume de meio de 1000 mL e diâmetro de 12 cm, utilizando frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz, estão apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.5 para uma mesma concentração inicial ( $S_0$ ) de 100 mg/L. Esses testes foram realizados para tempos maiores, visto que nas 5 horas de aplicação de campo magnético nos testes com volume de 500 mL, não foi verificada a remoção de todo cromo VI.

**Tabela 4.8:** Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	28,8±1,0	28,1±1,0	30,7±1,0	36,3±0,5	34,3±1,0
2	4	52,3±1,0	54,2±1,0	57,6±1,0	60,5±0,8	60,2±1,0
3	6	73,3±1,0	73,1±0,9	75,9±1,0	79,9±0,4	78,9±0,8
4	8	82,1±0,9	82,4±0,7	84,3±0,8	88,7±0,5	89,5±0,7
5	10	92,4±0,7	93,3±0,5	95,2±0,7	98,1±0,4	97,4±1,0
6	12	99,5±0,2	99,1±0,3	99,9±0,1	100	99,3±0,3
7	14	100	100	100	100	100

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 97,5; 96,3 e 98,9 mg/L.



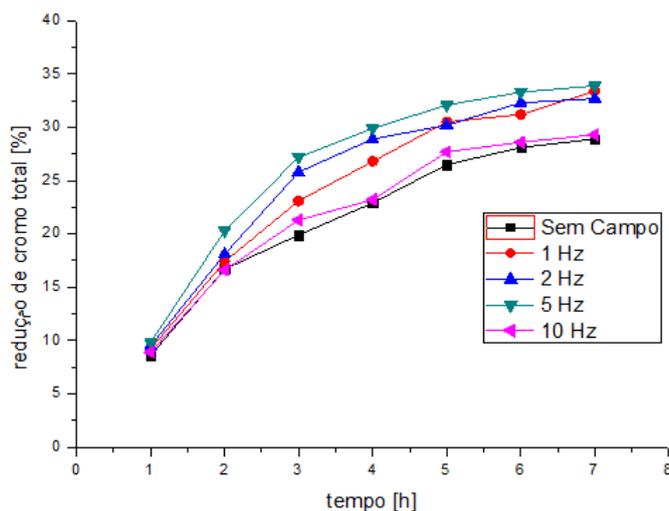
**Figura 4.5:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 1000 \text{ mL}$ .

Os resultados da Tabela 4.8 e Figura 4.5 indicaram que com o aumento do volume de meio de 500 para 1000 mL teve-se a necessidade de um maior tempo de exposição do meio ao campo magnético, em todas as frequências estudadas. Em comparação ao volume de 500 mL, precisou-se de mais duas horas em média de campo magnético (4 horas de processo) para a redução total do cromo VI. Os resultados referentes à remoção de cromo total e de DQO estão relacionados nas Tabelas 4.9 e 4.10 e nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente.

**Tabela 4.9:** Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	8,6±0,4	9,2±0,3	9,5±0,5	9,8±0,5	8,9±0,1
2	4	16,7±0,7	17,4±0,4	18,1±0,4	20,3±0,4	16,6±0,5
3	6	19,9±0,8	23,1±0,4	25,8±0,5	27,2±0,6	21,3±0,4
4	8	22,9±0,5	26,8±0,9	28,9±0,4	29,9±0,6	23,2±0,2
5	10	26,5±0,6	30,5±0,5	30,2±0,6	32,1±0,7	27,7±0,4
6	12	28,1±0,7	31,2±0,6	32,3±0,3	33,3±0,5	28,6±0,3
7	14	28,9±0,7	33,4±0,5	32,7±0,7	33,9±0,6	29,2±0,5

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 98,5; 100,3 e 102,9 mg/L.



**Figura 4.6:** Perfil de redução de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 1000 \text{ mL}$ .

Comparando as Figuras 4.2 e 4.5 e as Figuras 4.3 e 4.6, que estão na mesma escala, nota-se que para o volume de 1000 mL as curvas estão mais próximas uma das outras,

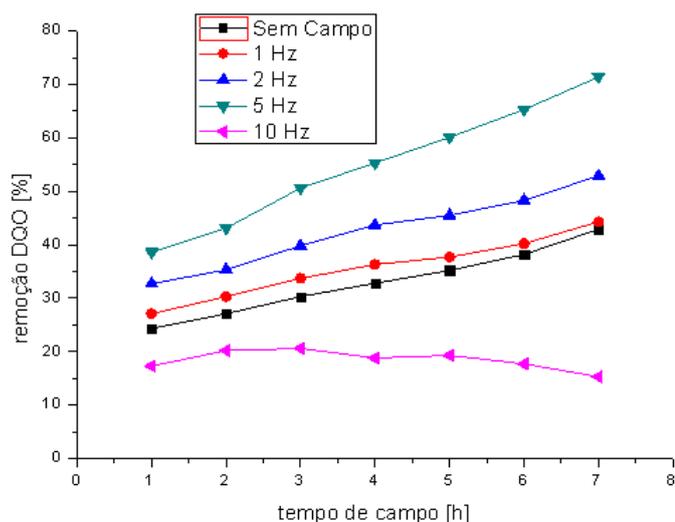
mostrando que o aumento de frequência influenciou menos no comportamento de redução de cromo VI e de remoção de cromo total. Também os resultados apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5, 4.8 e 4.9, mostram que com o aumento de volume de efluente, os valores obtidos para as respostas anteriormente mencionadas foram menores para o mesmo tempo de processo. Este fato pode estar relacionado à menor capacidade de atuação do campo eletromagnético em volumes de efluentes maiores. Outro fator que pode ter influenciado é os desvios das linhas de campo nas extremidades da bobina, conforme mencionado no item 4.3. O experimento foi realizado colocando a superfície superior do efluente presente nos reatores de 500 mL e 1000 mL alinhada com a superfície superior da bobina. Assim, no reator com 1000 mL houve maior ação de linhas de campo uniformes por unidade de volume de efluente do que no reator de 500 mL. Este resultado concorda com a hipótese levantada anteriormente do efeito do comportamento das linhas de campo influencia a ação dos micro-organismos em relação a redução de cromo VI e, conforme resultados, também na remoção de cromo total e de DQO.

Nota-se que, com o aumento na frequência de campo, houve um aumento nas respostas de redução de cromo VI e remoção de cromo total com o tempo de processo, este resultado mostra que o comportamento destas variáveis foram semelhantes para os dois volumes de meio estudados.

**Tabela 4.10:** Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 1000 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo [%]	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	24,3±1,0	27,1±1,0	32,7± 0,8	38,6±0,8	17,3±1,0
2	4	27,1±1,0	30,3±0,8	35,3± 1,0	43,1±1,0	20,2±1,0
3	6	30,3±0,7	33,7±0,9	39,8± 1,0	50,6±0,7	20,6±1,0
4	8	32,8±1,0	36,3±1,0	43,7±1,0	55,3±1,0	18,8±0,5
5	10	35,2±0,9	37,7±1,0	45,5± 0,8	60,1±0,6	19,3±1,0
6	12	38,2±1,0	40,2±1,0	48,3±0,7	65,3±1,0	17,7±0,6
7	14	42,9±1,0	44,3±0,6	52,9±1,0	71,4±1,0	15,3±1,0

Valores experimentais de DQO inicial: 11.9071,3; 12.113,4 mg/L



**Figura 4.7:** Perfil de remoção de QDO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 1000 \text{ mL}$ .

A remoção de DQO mostrou um comportamento semelhante para os dois volumes diferentes estudados nas frequências de 1, 2 e 5 Hz. Assim, pode-se supor que os mecanismos de ação do campo eletromagnético na redução de cromo VI são diferentes na remoção de carga orgânica. Este comportamento pode estar relacionado à maior quantidade de nutrientes presentes no meio e que pode ter respondido de forma diferente a ação do campo eletromagnético. Na Tabela 4.10 pode-se notar que a remoção de DQO continua a aumentar com aplicação de campo eletromagnético em tempos de processo maiores, exceto em 10 Hz, conforme ocorreu para o volume de 500 mL. Os resultados de contagem de micro-organismos em placas e de SSV estão apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11:** Resultados de contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL) e de Sólidos Voláteis em Suspensão (g/L) para os experimentos de aplicação de campo nas frequências estudadas e volume de reator de 1000 mL.

Hz	[ ]cel. i <sup>-</sup>	C.M. i <sup>-</sup>	[ ]cel. f <sup>-</sup>	C.M. f <sup>-</sup>	[ ]cel. i <sup>+</sup>	C.M. i <sup>+</sup>	[ ]cel. f <sup>+</sup>	C.M. f <sup>+</sup>
1	$1,2 \cdot 10^9$	$3,3 \pm 0,5$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$4,7 \pm 0,4$	$3,4 \cdot 10^9$	$3,4 \pm 0,7$	$4,1 \cdot 10^9$	$3,7 \pm 0,6$
2	$2,2 \cdot 10^9$	$3,1 \pm 0,5$	$2,7 \cdot 10^{10}$	$4,6 \pm 0,5$	$5,4 \cdot 10^9$	$3,7 \pm 0,7$	$2,1 \cdot 10^9$	$3,5 \pm 0,2$
5	$1,3 \cdot 10^9$	$3,5 \pm 0,4$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$4,5 \pm 0,3$	$2,1 \cdot 10^9$	$3,5 \pm 0,7$	$3,2 \cdot 10^9$	$3,0 \pm 0,5$
10	$1,5 \cdot 10^9$	$3,7 \pm 0,3$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$4,4 \pm 0,4$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,0 \pm 0,4$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,6 \pm 0,6$

[ ]cel i<sup>-</sup> = concentração inicial de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel f<sup>-</sup> = concentração final de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel i<sup>+</sup> = concentração inicial de células com campo (UFC/mL), [ ]cel f<sup>+</sup> = concentração final de células com campo (UFC/mL), C.M. i<sup>-</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) inicial sem campo, C.M. f<sup>-</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) final sem campo, C.M. i<sup>+</sup> = crescimento de micro-organismos (g/L) inicial com campo, C.M. f<sup>+</sup> = concentração de micro-organismos (g/L) final com campo.

Os resultados mostram que não houve alteração sensível no crescimento celular e na concentração de biomassa com o aumento de volume de reator para as frequências de 1, 2 e 5 Hz. Para a frequência de 10 Hz, nota-se um aumento na concentração de células vivas e de biomassa em reação ao volume de 500 mL de meio. Este fato pode confirmar as hipóteses levantadas anteriormente, da menor capacidade de ação do campo eletromagnético na célula com o aumento de volume de efluente.

De acordo com os resultados apresentados pode-se notar que quanto maior a frequência de campo eletromagnético, melhor a redução de cromo VI, exceto para a frequência de 10 Hz, onde ocorreu morte celular. Em relação ao volume de efluente, os testes com 500 mL apresentaram maiores redução de cromo VI, diminuindo o tempo de exposição da cultura ao campo magnético em até duas horas de campo (4 horas de processo). Portanto, a partir destes resultados realizaram-se estudos com volumes de efluentes de 300 mL no reator com 12 cm de diâmetro.

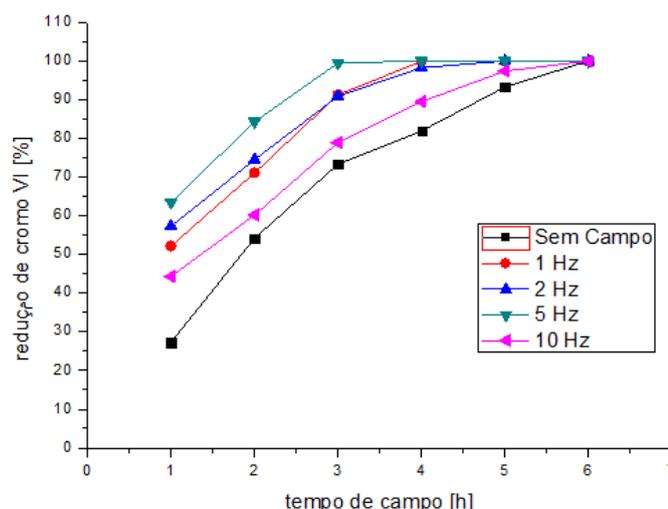
#### 4.6 – Testes realizados diminuindo o volume de efluente

O comportamento da redução de cromo hexavalente e remoção de cromo total, no volume de meio de 300 mL, no reator de 12 cm, com concentração inicial de cromo VI de 100 mg/L, nas frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz, estão apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13 e nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. Os resultados referentes à remoção de DQO estão relacionados nas Tabelas 4.14 e Figura 4.10.

**Tabela 4.12:** Resultados de redução de cromo VI, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	27,3±0,7	52,5±0,4	57,3±0,8	63,5±0,5	43,3±1,2
2	4	54,2±0,9	71,7±0,6	74,5±0,7	84,3±0,6	61,4±1,0
3	6	73,3±0,9	91,3±0,9	90,9±0,8	99,5±0,8	76,7±1,1
4	8	81,9±0,5	99,9±0,6	98,3±0,6	100	85,9±0,9
5	10	93,3±0,8	100	100	100	96,2±0,7
6	12	100	100	100	100	100

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 97,3; 100,5 e 101,3 mg/L



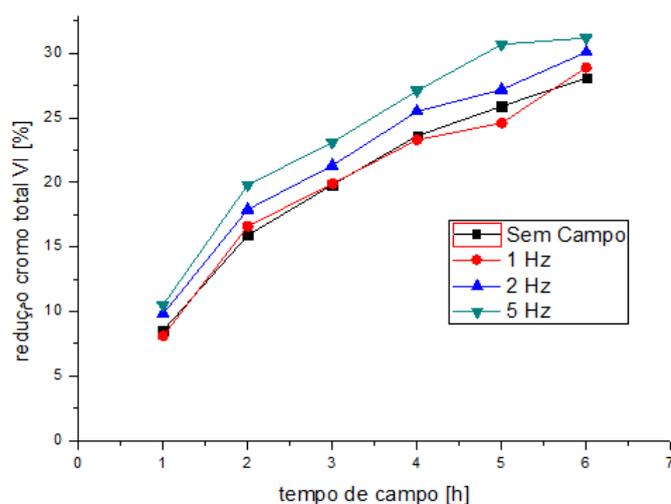
**Figura 4.8:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 300 \text{ mL}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 4.12 mostraram que, diminuindo o volume de 500 para 300 mL, obteve-se o mesmo comportamento verificado para a variação de volume de 1000 mL para 500 mL, ou seja, quanto menor volume de efluente melhor a redução de cromo VI. Comparando os volumes de 300 e 500 mL, houve uma melhora na redução de cromo VI, para baixas frequências (1 e 2 Hz). Este comportamento mostra que a redução de volume de efluente sob ação do campo eletromagnético pode levar a atuação de frequências de campo menores para proporcionar o mesmo efeito na redução de cromo VI. Este fato está coerente com as hipóteses levantadas anteriormente sobre a ação do campo em relação ao volume de efluente no reator.

**Tabela 4.13:** Resultados de remoção de cromo total, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	8,5±1,2	11,1±1,1	12,8±1,7	13,5±1,2	7,9±1,2
2	4	15,9±1,3	21,6±1,2	23,9±1,5	24,8±1,6	14,1±1,3
3	6	19,8±1,1	25,9±1,6	31,3±1,5	31,1±1,5	18,7±1,3
4	8	23,6±1,6	29,3±1,5	32,5±1,3	33,1±1,3	19,5±1,8
5	10	25,9±1,3	33,6±1,7	35,2±1,2	35,7±1,2	21,9±1,4
6	12	28,1±1,2	34,9±1,7	36,1±1,6	37,2±1,2	23,4±1,6

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 99,1; 102,4 e 99,8 mg/L



**Figura 4.9:** Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 300 \text{ mL}$ .

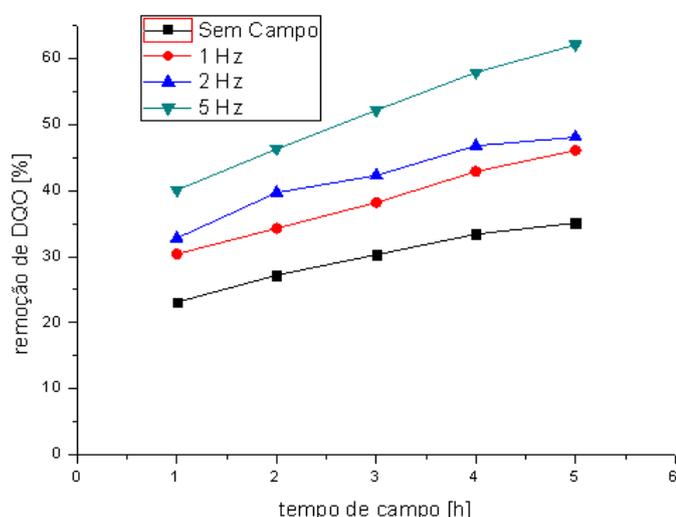
Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.13 nota-se que os valores de remoção de cromo total foram muito semelhantes, como ocorreu para o cromo VI, mostrando que a redução de volume de efluente de 500 para 300 mL não melhorou o processo de remoção de cromo total. Este fato pode estar relacionado à maior estabilidade química do cromo III sob ação do campo eletromagnético. Este comportamento também confirma a hipótese anterior que o mecanismo de ação do campo varia com a estrutura química do composto e de suas propriedades físico-químicas.

Comparando os resultados de remoção de DQO apresentados nas Tabelas 4.6, 4.10 e 4.14, verifica-se que a variação de volume de efluente não proporcionou grandes alterações nos valores de remoção de DQO para as frequências de 1, 2 e 5 Hz. Os resultados da Tabela 4.14 mostraram que a remoção de DQO apresentou o mesmo comportamento das análises realizadas nos experimentos anteriores para a frequência de 10 Hz. Nota-se uma diminuição da remoção de carga orgânica à medida que se aumentou o tempo de aplicação do campo, indicando uma menor degradação de matéria orgânica pelos micro-organismos, provavelmente devido à morte celular ocorrida nesta frequência.

**Tabela 4.14:** Resultados de remoção de DQO, utilizando as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. Volume de meio de 300 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

Tempo de campo [h]	Tempo de processo [h]	Sem Campo	Frequência de 1 Hz [%]	Frequência de 2 Hz [%]	Frequência de 5 Hz [%]	Frequência de 10 Hz [%]
1	2	23,1±1,0	30,4±1,0	32,8±0,6	40,1±1,0	13,3±1,2
2	4	27,2±1,0	34,3±1,0	39,7±0,6	46,3±0,7	11,2±1,3
3	6	30,3±0,5	38,2±0,6	42,3±1,0	52,2±0,5	10,8±0,9
4	8	33,4±0,9	42,9±1,0	46,8±0,7	57,9±0,5	6,5±0,8
5	10	35,1±0,7	46,1±0,8	48,1±0,9	62,1±1,0	4,7±0,9

Valores experimentais de DQO inicial: 11.798,7; 11.836,3 mg/L.



**Figura 4.10:** Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=100\text{mg/L}$  e  $v = 300 \text{ mL}$ .

Os resultados de contagem de micro-organismos em placas e de SSV estão apresentados na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15:** Resultados de contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL) e de Sólidos Voláteis em Suspensão (g/L) para os experimentos de aplicação de campo nas frequências estudadas e volume de reator de 300 mL.

Hz	[ ]cel. $i^-$	C.M. $i^-$	[ ]cel. $f^-$	C.M. $f^-$	[ ]cel. $i^+$	C.M. $i^+$	[ ]cel. $f^+$	C.M. $f^+$
1	$4,2 \cdot 10^9$	3,6±0,5	$1,7 \cdot 10^{10}$	4,7±0,4	$5,4 \cdot 10^9$	3,7±0,7	$2,1 \cdot 10^9$	3,3±0,6
2	$3,2 \cdot 10^9$	3,9±0,5	$3,7 \cdot 10^{10}$	4,6±0,5	$2,4 \cdot 10^9$	3,3±0,7	$3,1 \cdot 10^9$	3,2±0,2
5	$2,7 \cdot 10^9$	4,0±0,4	$2,1 \cdot 10^{10}$	5,1±0,3	$4,1 \cdot 10^9$	3,5±0,7	$2,5 \cdot 10^9$	3,0±0,5
10	$1,5 \cdot 10^9$	3,7±0,3	$2,3 \cdot 10^{10}$	4,8±0,4	$1,2 \cdot 10^9$	4,1±0,4	$1,7 \cdot 10^5$	1,6±0,6

[ ]cel  $i^-$  = concentração inicial de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel  $f^-$  = concentração final de células sem campo (UFC/mL), [ ]cel  $i^+$  = concentração inicial de células com campo (UFC/mL), [ ]cel  $f^+$  = concentração final de células com campo (UFC/mL), C.M.  $i^-$  =

concentração de micro-organismos (g/L) inicial sem campo, C.M.  $f^-$  = concentração de micro-organismos (g/L) final sem campo, C.M.  $i^+$  = crescimento de micro-organismos (g/L) inicial com campo, C.M.  $f^+$  = concentração de micro-organismos (g/L) final com campo.

Os resultados mostram novamente que houve morte celular, com possível lise de células para a frequência de 10 Hz, como foi verificado em todos os experimentos. Vale enfatizar que com a redução de volume de efluente para a frequência de 10 Hz, a quantidade de células vivas determinadas em UFC/mL diminuiu, assim como a quantidade de SSV. Este fato pode explicar a menor redução de DQO, na frequência de 10 Hz, com a redução de volume de efluente. Porém, nota-se que a morte celular ocorrida na frequência de 10 Hz, para os volumes de efluentes utilizados, não influenciou de forma tão significativa na redução de cromo VI e na remoção de cromo total. Este comportamento mostra que a morte celular foi compensada pelo aumento da redução de cromo VI e a remoção de cromo total com o aumento da frequência de campo. Além disso, sabe-se que o processo de bioadsorção também ocorre em biomassa morta.

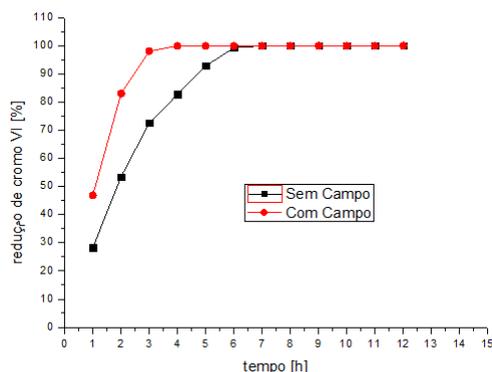
#### 4.7 – Estudo da Cinética

Realizou-se um estudo cinético para avaliar o comportamento do cromo VI, total e do crescimento da biomassa após aplicação de campo magnético em períodos de tempo maiores. A Tabela 4.16 mostra os resultados desse estudo cinético, utilizando um volume de efluente de 500 mL e uma frequência de 5 Hz, sendo essas as duas variáveis que melhor apresentaram resultados referentes à redução de cromo hexavalente na concentração inicial de cromo VI de 100 mg/L. A remoção de DQO também foi realizada para avaliar o consumo de matéria orgânica durante a aplicação do campo magnético com o tempo de processo. As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram os perfis de redução de cromo VI, de remoção de cromo total e de remoção de DQO com o tempo de processo, respectivamente.

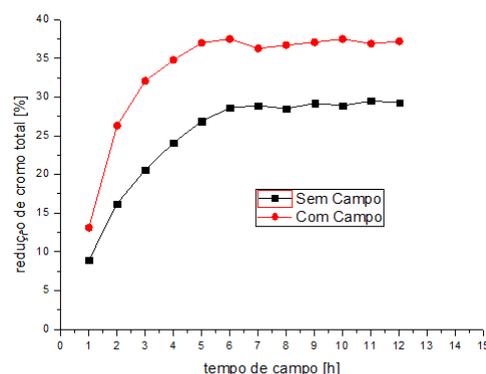
**Tabela 4.16:** Resultados em % da cinética de redução de cromo VI, total e remoção de DQO, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12 cm.

T.C. [h]	T.P. [h]	Cromo VI <sup>-</sup> [%]	Cromo VI <sup>+</sup> [%]	Cromo total <sup>-</sup> [%]	Cromo total <sup>+</sup> [%]	DQO <sup>-</sup> [%]	DQO <sup>+</sup> [%]	C.C. <sup>+</sup> [g/L]	C.C. <sup>-</sup> [g/L]
1	2	28,3±0,2	46,9±0,8	8,9±0,4	13,1±0,6	22,6±1,0	35,8±0,9	3,9±0,5	4,0±0,3
2	4	53,5±0,9	83,1±0,5	16,2±0,3	26,3±0,4	27,1±1,0	40,3±0,1	3,6±0,4	4,4±0,6
3	6	72,6±0,8	98,1±0,3	20,6±0,7	32,1±0,3	30,3±0,5	47,7±1,0	3,6±0,6	4,7±0,4
4	8	82,8±0,7	100	24,1±0,5	34,8±0,4	32,8±0,9	55,1±0,2	3,5±0,2	4,8±0,5
5	10	92,9±0,7	100	26,9±0,6	37,0±0,3	34,7±0,7	61,5±0,5	3,7±0,3	5,2±0,4
6	12	99,3±0,1	100	28,6±0,6	37,5±0,5	36,3±1,0	65,7±0,7	3,8±0,4	5,1±0,3
7	14	100	100	28,9±0,3	36,3±0,2	38,2±0,5	67,9±0,3	3,4±0,5	5,3±0,4
8	16	100	100	28,5±0,2	36,7±0,3	40,4±0,3	70,2±0,1	3,5±0,3	5,2±0,4
9	18	100	100	29,2±0,2	37,1±0,1	41,9±1,6	72,2±0,9	3,6±0,3	5,4±0,6
10	20	100	100	28,9±0,3	37,5±0,2	43,3±1,7	74,1±0,8	3,4±0,4	5,3±0,5
11	22	100	100	29,5±0,2	36,9±0,2	44,2±1,8	76,3±1,0	3,5±0,3	5,2±0,4
12	24	100	100	29,3±0,2	37,2±0,4	44,9±1,4	76,9±0,6	3,7±0,2	±5,3±0,3

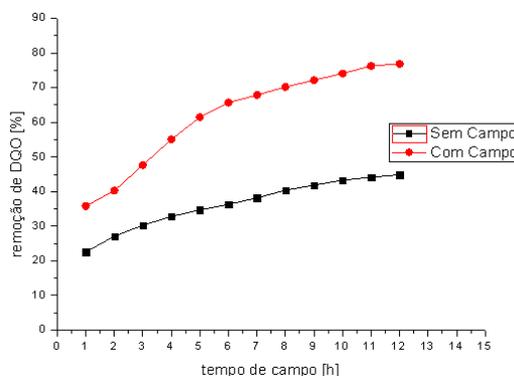
T.C. = tempo de campo magnético [horas]; T.P. = tempo de processo [horas]; (-) = sem campo magnético, (+) = com campo magnético, C.C. = concentração celular [g/L].



**Figura 4.11:** Perfil da cinética de redução de cromo VI por tempo de campo magnético.



**Figura 4.12:** Perfil da cinética de remoção de cromo total por tempo de campo magnético.



**Figura 4.13:** Perfil da cinética de remoção de DQO por tempo de campo magnético.

Na Figura 4.11 pode se verificar que o cromo VI teve 100% de redução em torno de 4 horas de aplicação de campo magnético (8 horas de processo), enquanto o cromo total (Figura 4.12) teve sua redução estabilizada a partir de 6 horas de campo, não ocorrendo mais remoção com o passar do tempo. A remoção de DQO ocorreu de forma mais acentuada também nas primeiras 6 horas de aplicação de campo ou 12 horas de processo de processo (Figura 4.13). Estes resultados mostram que a ação do campo eletromagnético foi mais efetiva no cromo VI do que no cromo III, forma quimicamente mais estável do cromo. Uma explicação semelhante pode ser colocada para a remoção de carga orgânica, apesar dessa remoção manter um crescimento lento após o tempo mencionado. Este fato pode estar relacionado variedade de compostos químicos (nutrientes) presentes no efluente.

Visando avaliar a atuação do campo eletromagnético em concentrações de cromo para uma faixa mais ampla à utilizada nos experimentos anteriores, na próxima etapa desse estudo foi realizado experimentos na concentração inicial de cromo de 50, 150 e 200 mg/L.

Ao comparar os resultados obtidos para os experimentos realizados sem a presença de campo magnético, em todos os casos, ou seja, nos experimentos de redução de cromo VI, remoção de cromo total e de DQO, verificou-se uma melhor redução quando se teve influência magnética sobre os micro-organismos. Este mesmo comportamento foi verificado nos experimentos realizados anteriormente, nas frequências de 1, 2 e 5 Hz, porém quando se aplicou a frequência de 10 Hz, a redução de cromo VI começou a decair, juntamente com as remoções de cromo total e de DQO. Os experimentos de contagem de células viáveis realizados indicaram a existência de morte celular, prejudicando assim a eficiência da remoção.

#### **4.8 – Influência da concentração de cromo VI inicial**

A influência das concentrações iniciais de cromo VI de 50, 100, 150 e 200 mg/L, foram estudadas para a frequência de 5 Hz e o volume de efluente de 500 mL. Os experimentos realizados em reator com 12 cm de diâmetro.

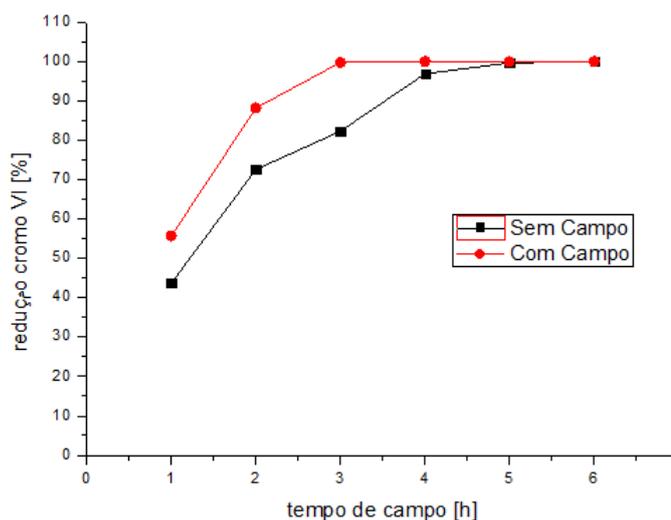
##### **4.8.1 – Concentração de cromo VI inicial de 50 mg/L**

Os resultados de redução de cromo VI referentes à concentração inicial de 50 mg/L estão apresentados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17:** Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 50 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	43,7±0,7	55,7±0,3
2	4	72,6±1,0	88,2±0,4
3	6	72,3±0,9	99,8 ±0,2
4	8	96,9±0,6	100
5	10	99,7±0,8	100
6	12	100	100

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 52,5; 49,5 e 50,9 mg/L



**Figura 4.14:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=50\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

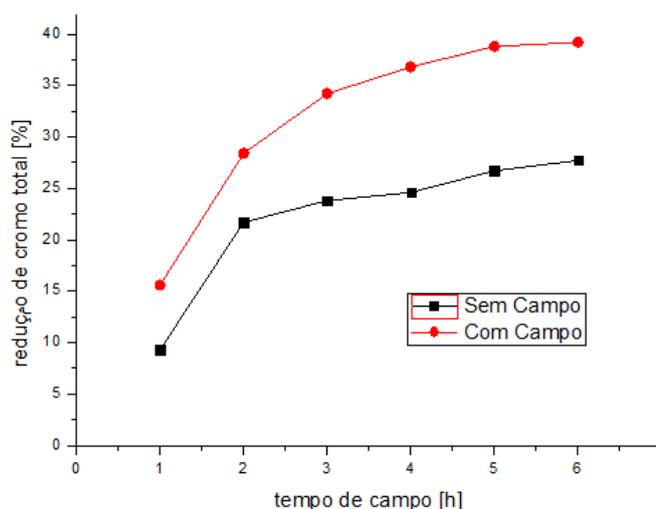
De acordo com os resultados apresentados para a concentração inicial de cromo VI de 50mg/L, verifica-se uma redução de aproximadamente 4 horas de processo quando se aplicou o campo magnético, em comparação com a concentração inicial sem a aplicação de campo. Quando comparou os resultados com o experimento realizado anteriormente, para a concentração inicial de cromo VI de 100 mg/L, verificou-se uma pequena melhora nos resultados para o tempo de processo de 2 e 4 horas (redução de cromo VI de 47,6% e 82,1%, respectivamente), porém o tempo de processo para valores de 100% de redução foram iguais. Este comportamento pode ser interessante do ponto de vista econômico, pois a redução de tempo de processo está relacionado com a redução do volume de equipamento a ser utilizado no processo de tratamento.

Os resultados da remoção de cromo total em porcentagem estão relacionados na Tabela 4.18.

**Tabela 4.18:** Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de 50 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	9,3±0,7	15,6±0,3
2	4	21,7±1,0	28,4±0,4
3	6	23,8±0,9	34,2 ±0,2
4	8	24,6±0,6	36,8±0,1
5	10	26,7±0,8	38,8±0,4
6	12	27,7±0,9	39,2±0,4

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 48,9; 51,2 e 50,8 mg/L.



**Figura 4.15:** Perfil de redução de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=50\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

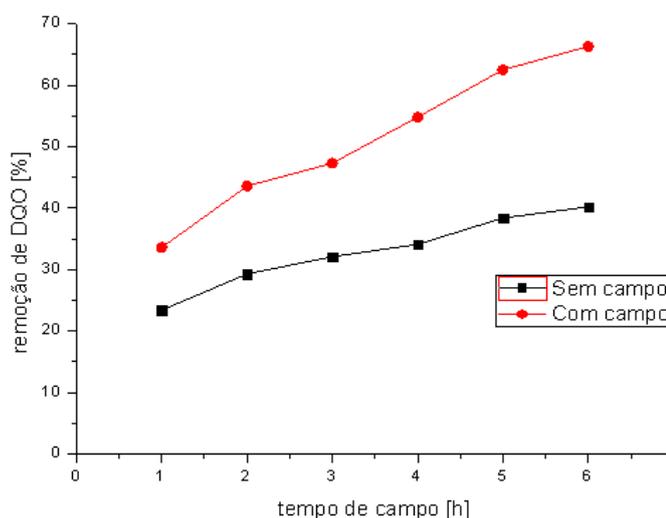
Os testes feitos para analisar o comportamento do cromo total na concentração de 50 mg/L, mostrou que não houve diferença significativa quando comparado com os experimentos realizado anteriormente na concentração inicial de cromo de 100 mg/L. Porém verificou-se um aumento de remoção de cromo total quando o campo magnético foi aplicado, apresentando uma remoção de quase 40%, enquanto, na ausência de campo magnético a redução ficou em torno de 28%.

Para verificação de remoção de DQO, os resultados estão apresentados na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19:** Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de 50 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	23,4±0,8	33,6±0,7
2	4	29,3±0,7	43,6±0,4
3	6	32,1±0,9	47,3±0,9
4	8	34,1±0,5	54,8±0,5
5	10	38,4±0,9	62,5±0,6
6	12	40,2±0,6	66,3±0,4

Valores experimentais de DQO inicial: 12.891,2; 11.573,2 mg/L



**Figura 4.16:** Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=50\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

Os resultados quanto à remoção de DQO mostraram o mesmo comportamento de quando se utilizou a concentração de 100 mg/L. A Figura 4.16, indica um aumento de remoção de DQO na presença de campo magnético.

A concentração inicial de biomassa foi de  $3,8 \pm 0,2 \text{ g/L}$  e no final do processo era de  $4,7 \pm 0,3 \text{ g/L}$ , mostrando que houve um pequeno crescimento da mesma. Na análise de quantidade de células o mesmo comportamento foi observado. A concentração inicial era de  $5,2 \cdot 10^9 \text{ UFC/mL}$  e no final era de  $1,4 \cdot 10^{10} \text{ UFC/mL}$ . Para a concentração inicial de cromo de 100 mg/L a quantidade de células em UFC/mL inicial e final permaneceram na mesma ordem de grandeza e a concentração de biomassa inicial e final foram muito próximas. Estes resultados podem justificar os resultados semelhantes obtidos para as respostas redução de cromo VI, remoção de cromo total e de DQO.

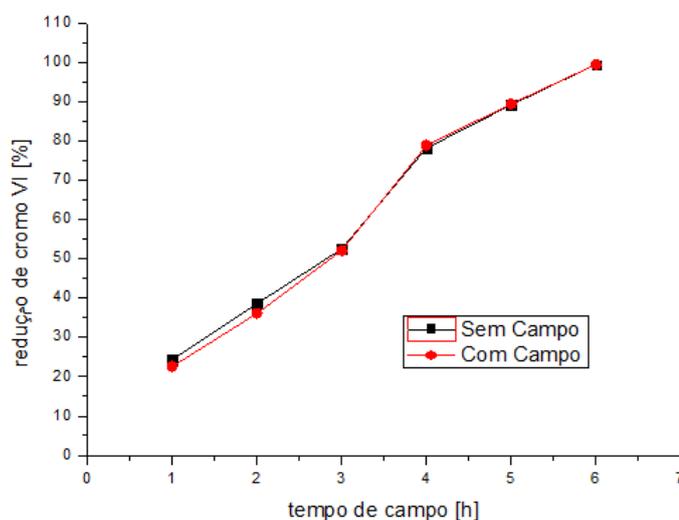
#### 4.8.2 – Concentração de cromo VI inicial de 150 mg/L

Os resultados obtidos para a concentração inicial de cromo VI de 150 mg/L para a redução de cromo VI, remoções de cromo e de DQO, estão apresentados nas Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22.

**Tabela 4.20:** Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 150 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	24,4±0,6	22,6±0,7
2	4	38,6±0,7	36,1±0,6
3	6	52,5±0,3	52,1±0,3
4	8	78,2±0,2	78,9±0,4
5	10	89,2±0,5	89,4±0,4
6	12	99,5±0,3	99,5±0,6

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 151,6; 150,9 e 152,0 mg/L.



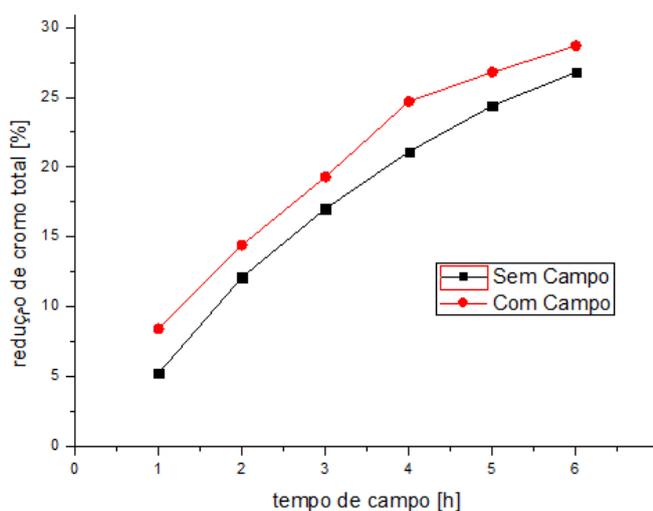
**Figura 4.17:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=150\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

Os resultados mostram que a redução de cromo VI para a concentração inicial de cromo de 150 mg/L foi semelhante aos resultados obtidos quando não havia atuação do campo eletromagnético. Mostrando que existe um limite para concentração inicial de cromo máxima em que o campo eletromagnético é capaz de atuar e diminuir o tempo de processo em relação à redução de cromo VI.

**Tabela 4.21:** Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de 150 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	5,2±0,8	8,4±0,8
2	4	12,1±0,8	14,4±0,9
3	6	17,0±0,6	19,3±0,9
4	8	21,1±1,0	24,7±0,6
5	10	24,4±1,0	26,8±0,7
6	12	26,8±0,8	28,7±1,0

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 149,5; 152,4 e 151,1 mg/L.



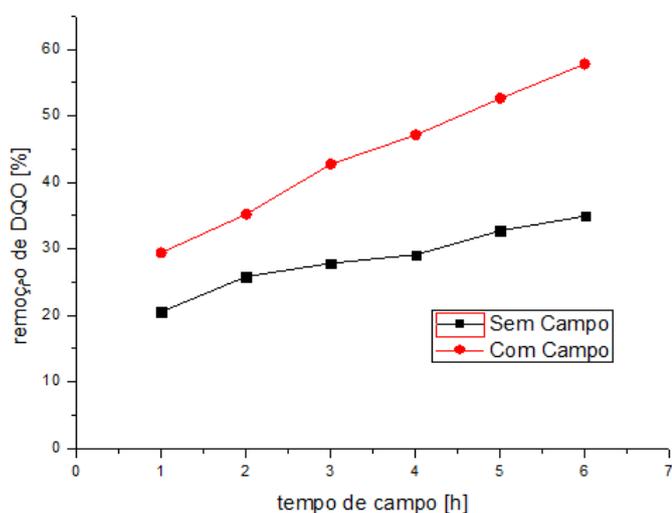
**Figura 4.18:** Perfil de remoção de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=150\text{mg/L}$  e  $v = 500\text{ mL}$ .

Os resultados apresentados na Tabela 4.21 e na Figura 4.18, mostram que a remoção de cromo total foi superior em relação ao processo sem campo. Os resultados de SSV, mostraram que a concentração inicial foi de  $3,7 \pm 0,3\text{ g/L}$  e a concentração final foi de  $3,2 \pm 0,2\text{ g/L}$ . A quantidade de células iniciais foi de  $4,3 \cdot 10^9\text{ UFC/mL}$  e a final de  $2,4 \cdot 10^8\text{ UFC/mL}$ . Estes resultados evidenciam que houve uma redução na quantidade de células vivas, porém esse fato não comprometeu o aumento da remoção de cromo total em relação ao experimento sem campo. Por outro lado, essa remoção foi menor do que os dados obtidos para concentração de cromo inicial de 100 mg/L.

**Tabela 4.22:** Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de 150 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	20,5±0,7	29,4±1,0
2	4	25,8±1,0	35,2±1,0
3	6	27,8±0,6	42,7±0,7
4	8	29,1±0,9	47,1±0,7
5	10	32,7±1,0	52,6±1,0
6	12	34,9±0,8	57,8±0,9

Valores experimentais de DQO inicial: 12.001,9; 12.343,7 mg/L.



**Figura 4.19:** Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=150\text{mg/L}$  e  $v = 500\text{ mL}$ .

Analisando a remoção de DQO, nota-se que a atuação do campo foi efetiva na remoção em relação ao experimento sem campo, mas em comparação com o experimento em que utilizou a concentração inicial de cromo de 100 mg/L, ela foi menor. Assim, para as respostas em análise neste estudo, pode-se afirmar que existe uma faixa de concentração inicial de cromo em que a atuação do campo eletromagnético é mais efetiva no tempo de redução de cromo VI e na remoção de cromo total e da DQO.

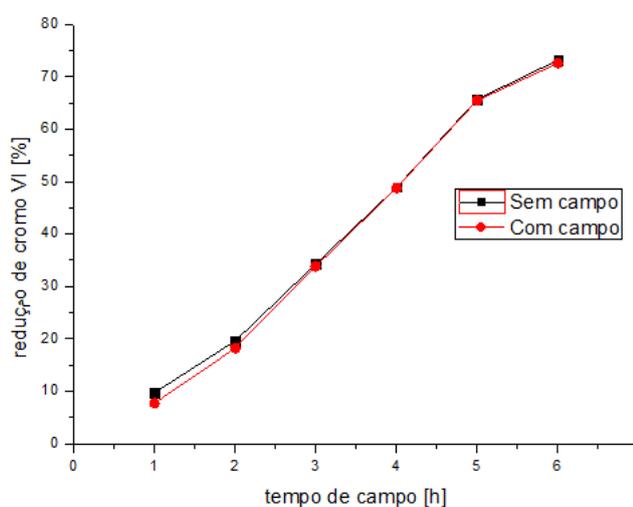
#### 4.8.3 – Concentração de cromo VI inicial de 200 mg/L

Utilizando uma concentração de 200 mg/L os resultados obtidos para redução de cromo VI, total e remoção de DQO, estão apresentados a seguir, nas Tabelas 4.23, 4.24, 4.25 e nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22.

**Tabela 4.23:** Resultados de redução de cromo VI para concentração inicial de 200 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	9,7±0,7	7,7±0,3
2	4	19,6±1,0	18,2±0,4
3	6	34,3±0,9	33,8±0,2
4	8	48,9±0,6	48,8±0,4
5	10	65,7±0,8	65,5±0,3
6	12	73,2±0,4	72,6±0,5

Concentração inicial de cromo VI (valores experimentais): 200,1; 201,8 e 202,7 mg/L.

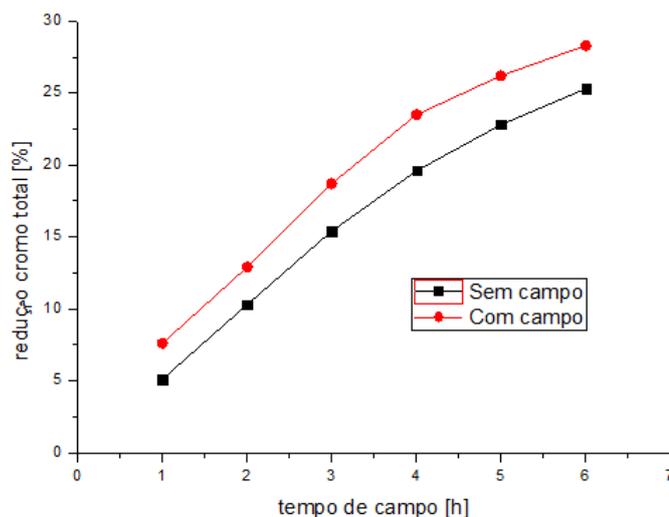


**Figura 4.20:** Perfil de redução de cromo VI por tempo de campo magnético, com  $S_0=200\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

**Tabela 4.24:** Resultados de remoção de cromo total para concentração inicial de 200 mg/L, utilizando a frequência de 5 Hz. Volume de meio de 500 mL e reator com diâmetro de 12cm.

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	5,1±0,5	7,6±0,7
2	4	10,3±0,9	12,9±0,9
3	6	15,4±0,6	18,7±0,8
4	8	19,6±0,8	23,5±0,6
5	10	22,8±0,7	26,2±0,8
6	12	25,3±0,6	28,3±0,6

Concentração inicial de cromo total (valores experimentais): 199,5; 198,4 e 202,4 g/L.

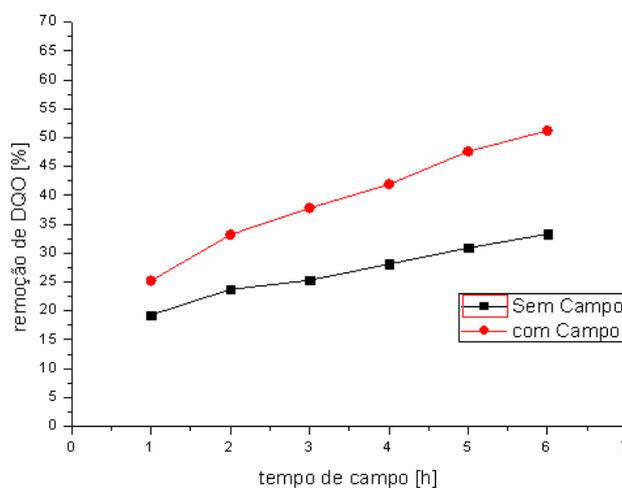


**Figura 4.21:** Perfil de redução de cromo total por tempo de campo magnético, com  $S_0=200\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

**Tabela 4.25:** Resultados de remoção de DQO para concentração inicial de  $200 \text{ mg/L}$ , utilizando a frequência de  $5 \text{ Hz}$ . Volume de meio de  $500 \text{ mL}$  e reator com diâmetro de  $12\text{cm}$ .

Tempo Campo [h]	Tempo Processo [h]	Sem Campo [%]	Com Campo [%]
1	2	19,3±0,7	25,2±0,8
2	4	23,7±0,9	33,2±0,6
3	6	25,3±0,7	37,8±0,8
4	8	28,1±0,8	41,9±0,7
5	10	30,9±1,0	47,6±0,6
6	12	33,3±0,7	51,2±1,0

Valores experimentais de DQO inicial:  $11.801,3$ ;  $11.664,6 \text{ mg/L}$ .



**Figura 4.22:** Perfil de remoção de DQO por tempo de campo magnético, com  $S_0=200\text{mg/L}$  e  $v = 500 \text{ mL}$ .

Os resultados de SSV, mostraram que a concentração inicial foi de  $3,5 \pm 0,1$  g/L e a concentração final foi de  $2,9 \pm 0,2$  g/L. A quantidade de células iniciais foi de  $8,7 \cdot 10^9$  UFC/mL e a final de  $1,2 \cdot 10^8$  UFC/mL. Os resultados para o experimento com concentração inicial de cromo de 200 mg/L, indicaram um comportamento parecido com os resultados utilizando uma concentração inicial de 150 mg/L, ou seja, não houve uma diferença significativa em relação à redução de cromo VI após a aplicação do campo magnético. Os resultados apresentados de remoção de DQO, mostrou uma melhora quando utilizou-se de campo magnético. Analisando as concentrações de 150 e 200 mg/L, verificou-se a necessidade de um maior tempo de aplicação de campo para a redução total e de cromo VI, pois em 6 horas de campo magnético, teve-se 100 % de redução na concentração inicial de cromo VI de 100 mg/L, enquanto na concentração de 200 mg/L, a redução foi em torno dos 70 %. A remoção de cromo total e de DQO também foram menores para o mesmo tempo de processo em relação ao experimento com concentração inicial de cromo de 150 mg/L. Confirmando a hipótese levantada anteriormente que a atuação do campo é mais efetiva até uma determinada concentração inicial de cromo, que neste estudo foi de 100 mg/L. Sobre esse fato várias hipóteses podem ser levantadas, como o estresse provocado na célula pelo aumento na concentração inicial de cromo, e pelo campo aplicado. A célula em resposta a concentração de cromo VI pode produzir metabólitos visando a sua redução. Por outro lado, nestes compostos irão atuar o campo eletromagnético que poderá estimular ou reduzir sua ação na redução de cromo VI para III. Como o meio (efluente) é complexo e a cultura é mista e vários metabolismos celulares podem ocorrer simultaneamente. Portanto, a análise desses resultados requer um estudo mais aprofundado visando o entendimento dos resultados apresentados.

---

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

As análises dos resultados obtidos neste estudo sobre a aplicação de campo magnético em culturas mistas de microrganismos visando avaliar a redução biológica de Cr (VI), a remoção de cromo total e de carga orgânica presentes em efluentes empregando biorreatores bateladas permitiram a obtenção das seguintes conclusões:

- Nos experimentos realizados, houve uma melhora na redução de cromo VI, remoção de cromo total e DQO, quando se utilizou campo magnético.
- Nos ensaios realizados utilizando diferentes reatores cilíndricos, ou seja, com diâmetros diferentes (8 e 12 cm), foi verificado que a presença de campo magnético resultou em melhores resultados quanto à redução de cromo (VI), quando se utilizou reatores maiores.
- Quando se avaliou a etapa de análises das diferentes frequências de campo magnético (1, 2, 5 e 10 Hz), a frequência de 5 Hz apresentou melhores resultados quanto à redução de cromo VI, remoção de cromo total e DQO, tendo como avaliação importante, que quando se aumentava a frequência para 10 Hz ocasionava a morte celular de algumas culturas presentes.
- A variação de volume de efluente utilizada inicialmente apresentou melhores resultados quando se utilizava volumes menores, ou seja, de 300 e 500 mL, apresentando tempo menor para remover por completo todo cromo (VI) existente, melhorando também a remoção de cromo total e DQO.
- Variando a concentração inicial de cromo (VI), pode-se concluir que até uma concentração de 100mg/L, houve bons resultados quando se comparava as culturas com e sem a presença de campo magnético, porém quando se aumentou a concentração para 150 ou mais, não houve melhora significativa dos meios na presença do mesmo.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Ao término desta dissertação avaliou-se a necessidade de apontar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar diferentes formas de reatores, com diferentes equipamentos geradores de campo magnético.
- Trabalhar com efluente de cultura pura com a presença de campo magnético.
- Estudar a avaliação do campo magnético com diferentes temperaturas e pH.
- Avaliar a remoção de outros metais pesados.

---

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AMERI, A., GHOLAMI M., VAEZI F., RAHIMI M., MAHMODI M., MOOSAVI B.; Application in chromium contaminated wastewater treatment of the reverse osmosis technology. *Iranian Journal of Public Health* , v.37, p.77, 2008.

AMOOZEGAR, M. A., GHASEMI, A., RAZAVI, M. R. E NADDAF, S., Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2, *Process Biochemistry*, v. 42, p. 1475–1479, 2007.

APHA, AWWA and WEF, Standart Methods for the examination of water & wastewater, Washington, D.C. 21 st edition, 2005.

ARUNDHATI PAL, A.K. PAUL, Aerobic chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil, *Microbiological Research* , v. 159, p. 347-354, 2004.

BARRERA, L.M., URBINA, E.C., Hexavalent Chromium Removal by a *Trichoderma inhamatum* Fungal Strain Isolated from Tannery Effluent, *Water Air Soil Pollunt*, v. 187, p. 327-336, 2007.

BLANK M. Biological effects of environmental electromagnetic fields: molecular mechanisms. *BioSystems*, v. 35, p. 175-178, 1995.

BROCK, T.D.; MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M. et al. *Biology of Microorganisms*. New Jersey: Prentice-Hall, 1994.909p.

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.

CHEN, J.M; HAO, O.J.; Microbial chromium (VI) reduction, *Crit. Ver. Environ. Sci.*, v. 28, n.3, p. 219-251, 1998.

CHEN, Y; GU, G; Preliminary studies on contínuos chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process, *Bioresource Tecnology*, v. 96 p. 1713-1721, 2005.

CHEUNG, K.H., GU JI-DONG, Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review, *International Biodeterioration e Bodegradation* v. 59, p. 8-15, 2007.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ª edição, São Paulo, 2005.

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

COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S. e GRANATO, M., Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica, *Metalurgia & Materiais*, v. 51, nº 446, p. 872-877, 1995.

COSTA, M., Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* v. 188 (1), p. 1–5, 2003.

DHAL B., THATOI H., DASC N., PANDEYA B. D.; Reduction of hexavalent chromium by *Bacillus sp.* isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product, *J Chem Technol Biotechnol*; v. 85: p. 1471–1479, 2010.

DALCIN, M.G. Redução de Cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. Uberlândia-MG, 2009. 98 p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V.; Biological chromium(VI) reduction using a trickling filter, *Journal of Hazardous Materials B.* v. 126, p. 78–85, 2005.

DINI L.; ABRRO L. Bioeffects of moderate intensity static magnetic fields on cell cultures. *Micron* v. 36, p. 196-217, 2005.

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

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

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.* v. 19, p. 369–382, 2002.

FELLENBERG, G.; *Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental*, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo, 1980.

FERREIRA MUNIZ, J. B. N., Influência da Ação de Campos Magnéticos Estáticos, Não homogêneos, na Fermentação Alcoólica por *Saccharomyces cerevisiae*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

FOJT, L.; Comparison of the low-frequency magnetic field effects on bacteria *Escherichia coli*, *Lecleria adcarboxilata* and *Staphilococos aureus*. *Bioelectrochemistry* v. 63, p. 337-341, 2004.

FOSTER, J.; Genome-Scale Reconstruction of the *Saccharomyces cerevisiae* Metabolic network. *Genoma Research*, v. 13 (2). P. 244-253, 2003.

FUNASA – FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de Saneamento. Ministério da Saúde. Brasília, 2004.

GADD, G.M., Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms, *Experientia* v. 46 (8), p. 834–840, 1990.

GAYATHRY R., KUMAR S.; Recovery and reuse os hexavalent chromium from aqueous solutions by a hybrid technique of electrodialysis and ion exchange. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 27, p. 71-78, 2010

GHEJU M., BALCUB I.; Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 196, p. 131-138, 2011.

GIANNETTI, B.F.et al. Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos. Revista de Graduação da Engenharia Química, ANO IV N°8, São Paulo, Brasil, 2001.

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.

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

HAYASHI, A. M., *Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioissorção em algas marinhas*, Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 209p. 2001.

IKEHATA M.; Mutagenicity and co-mutagenicity of static magnetic fields detected by bacterial mutation assay. *Mutation Research*; v. 427, p. 147-156, 1999.

IWASAKA M., IKEHATA M., MIYAKOSHI J., UENO S.; Strong static magnetic field effects on yeast proliferation and distribution, *Bioelectrochemistry* v. 65, p. 59–68, 2004.

JORDÃO, E. P. e PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. Rio de Janeiro: ABES, 3. ed. 1995.

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., PIMENTEL, P., VOLESKY, B., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science and Technology* v. 32 (18), p. 2693-2698, 1998.

KRAUS, J. D.; CARVER, K.R. Eletromagnetismo; 2 ed; Rio de Janeiro; Guanabara Koogan, 1986.

ŁEBKOWSKA et al, Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge, *Bioresource Technology* v. 102, p. 8777–8782, 2011.

LEI.C.;BERG.H. Eletromagnetic window effects on proliferation rate of *Corynebacterium glutamicum*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, v. 45,p. 261-265, 1998.

LELES, D.M.A, Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

LI et al, Impact of a static magnetic field on the electricity production of *Shewanella*-inoculated microbial fuel cells, *Biosensors and Bioelectronics* v. 26, p. 3987–3992, 2011.

LIN, J.C. Early contributions to electromagnetic fields in living systems. In: *Advances in electromagnetic fields in living systems*, vol.1, New York: Plenum Press; 1994.

LINS, Fabrícia Goldschmidt; Campo magnetico pulsado na preservação de carne bovina moirada. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

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

LUCERI C., DE FILIPPO C., GIOVANNELLI L., BLANGIARDO M., CAVALIERI D., AGLIETTI F., PAMPALONI M., ANDREUCCETTI D., PIERI L., BAMBI F., BIGGERI A., DOLARA P.; Extremely low frequency electromagnetic fields do not affect DNA damage and gene expression profiles of yeast and human lymphocytes. *Radiation Research*, v. 164. p. 277-285, 2005.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, p. 153, 1994.

MALMIVUO, J.; PLONSEY, R. Bioelectromagnetism – Principles and application os bioelectricand biomagnetic fields; Oxford University Press; New York; 1995.

MANPREET S., AKEPATI S., RAJEEV K., ASHWANI K.; Modeling and optimization of voltage and treatment time for electrocoagulation removal of hexavalent chromium, *Desalination.*, v. 269, p. 157 -162, 2011.

MARK, H. P., OTHONER, D. F., *Encyclopedia of chemical technology*, 1978 apud DI IGLIA, ROSANA APARECIDA. Dissertação de mestrado. A redução de Cr (VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997.

McLEAN M., ENGSTROM S., HOLCOMB R. Static Magnetic Field for treatment of pain. *Epilepsy and Behavior*; v. 2, p. 74-80, 2001.

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

MEHEDINTU M., BERG H. Proliferation response of yeast *Saccharomyces cerevisiae* on electromagnetic Field parameters. *Bioelectrochemistry and Bionergetics*, v. 43, p. 67-70, 1997.

MOREIRA A.S. Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico. Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do norte, Natal, RN, 2007.

MUNIZ.D.H.F.; OLIVEIRA-FILHO.E.C.; *Universitas: Ciência da Saúde*, v.4, n.1/2. p.83-100, 2006.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C.; Biosorption: on attractive alternative for metal removal and recovery, *Current Science*, v.61, n.6, p.379-385, 1991.

NAYARANAN N.V., GANESAN M.; Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 161(1), p. 575-580, 2009.

NRIAGU J.O. & NIEBOER E. (Eds.). Chromium in the Natural and Human Environments. John Wiley & Sons, New York, p. 571, 1988.

OHTA, N., GALSWORTHY, P.R., PARDEE, A.B.. Genetics of sulfate transport by *Salmonella typhimurium*. *Journal of Bacteriology* v. 105, p. 1053–1062, 1971.

OHTAKE, H., CERVANTES, C., SILVER, S., Decreased chromate uptake in *Pseudomonas fluorescens* carrying a chromate resistance plasmid. *Journal of Bacteriology* v. 169, p. 3853–3856, 1987.

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

PEIXOTO, A. M. Influência do campo magnético estático sobre o tecido sanguíneo de camundongos. Dissertação de Mestrado apresentada ao Mestrado de Biofísica, 2001.

PEREZ, VICTOR H., REYES, ALFREDO F., JUSTO, OSELYS R., ALVAREZ, DAVID C. e M. ALEGRE, RANULFO, Bioreactor Coupled with Electromagnetic Field Generator: Effects of Extremely Low Frequency Electromagnetic Fields on Ethanol Production by *Saccharomyces cerevisia*, *Biotechnology Progress*, v. 23, p. 1091 – 1094, 2008.

QUEVEDO, C.P. Eletromagnetismo; McGraw-Hill doBrasil. São Paulo 1977.

RENGARAJ S., JOO C.K., KIM Y., YI J.; Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by íon exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, v. 102(2), p. 257-275, 2003.

RUIZ-GOMEZ M.J.; Static and 50Hz magnetic fields of 0.35 and 2.45 mT have no effect on the growth of *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioelectrochemistry*, v. 64, p. 151-155, 2004.

SAFFER J.D., PHILLIPS J.L. Evaluating the biological aspects of in vitro studies in bioelectromagnetics. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, v. 40, p. 1-7, 1996.

SAUNDERS, R. Static magnetic fields; animal studies. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, v. 87, p. 225-239, 2005.

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.* v. 53, p. 348–351, 2000.

SHEN, H. WANG, Y., Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system, *Journal of environmental engineering.* v. 121 (11), p. 798–804, 1995.

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

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* v. 161, p. 900–906, 2009.

SILVA, Carlos Sérgio da; *Ecotoxicologia do Cr e seus compostos*, Salvador – CRA, 2001.

SOUZA, Nair Rodrigues. Dissertação de mestrado: “Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho.” Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP. Março, 2005.

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

SUZUKI, T., MIYATA, N., HORISTU, H., KAWAI, K., TAKAMIZAWA, K., TAI, Y., OKAZAKI, M., NAD(P)H-dependent chromium (VI) reductase of *Pseudomonas* sp. G-1: a Cr (V) intermediate is formed during the reduction of Cr (VI) to Cr (III). *Journal of Bacteriology* v. 174, p. 5340-5345. 1992.

TAVIZON E.D., MATLALA M.S., VIDEA J.R.; Magnetic field effect on growth, arsenic uptake and total amylolytic activity on mesquite (*Prosopis juliflora* x *P. velutina*) seeds. *Journal of Applied Physics*, 2012.

TEWARI, N., VASUDEVAN, P., GUHA, B.K., Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*, v. 23, p. 185–192, 2005.

TOBIN, J. M; WHITE, C.; GADD, G.M.; Metal accumulation by fungus; applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p. 126-130, 1994.

VOLESKY, B.; YNAG, J.; Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass, *Environmental Science & Technology*, 1998.

VON SPERLING, M. Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte, UFMG. v.2. 1996.

VULLIERMET, B., VULLIERMET, A., CARRÉ, M.C. - Tannerie et environnement. Centre Technique du Cuir. Lyon. França, 1977.

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

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

WIESIOLEK, CARINE CAROLINA, Alterações fisiológicas em *Saccharomyce cerevisiae* submetida a campo eletromagnético estático. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Ciências Biológicas, 2007

XU, W., LIU, Y, ZENG, G., LI, X, SONG, H AND PENG XU, Q, Characterization of Cr(VI) resistance and reduction by *Pseudomonas aeruginosa*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v 19, p. 1336-1341, 2009.

#### Sites Visitados:

<http://www.expogrande.com.br/noticias/ver/2880/setor-de-couro-preve-elevar-faturamento-para-us-38-bi.html> - acessado em 20/06/12.

<http://www.wikipedia.com.br> - acessado em 28/03/2012.

<http://emedix.uol.com.br/not/not2004/04fev18med-ehp-etl-magnetico.php> - acessado em 15/05/2012.

(<http://www.plastico.com.br/quimica/revista> - acessado em 16/03/2012).

---

# ANEXO

---

---

## Anexo 1

Curva de calibração:

Os valores de concentração escolhidos e os valores de absorbância estão apresentados na Tabela a seguir:

Concentração [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Absorbância
0	0
0.1	0.072
0.2	0.153
0.3	0.227
0.4	0.305
0.5	0.38
0.6	0.451
0.7	0.531
0.8	0.61
0.9	0.681
1	0.771

A Figura A mostra o ajuste obtido para a curva de calibração:

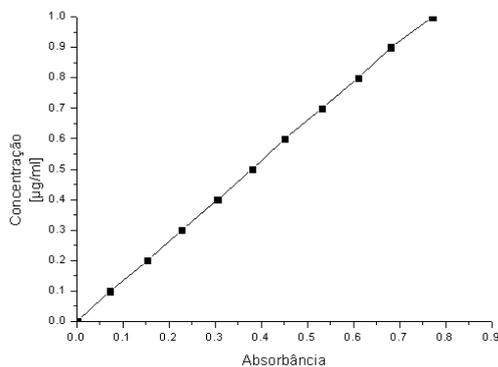


Figura A: Ajuste para a curva de calibração

A equação do ajuste está representada pela Equação A.1.

$$C_{(CrVI)} = 1,313 * Abs \text{ } [\mu\text{g/L}] \quad (\text{A.1})$$

$$R^2 = 0,9997$$

## Anexo 2

O sinal gerado pelo campo magnético a 0,5 Hz captado pela sonda Hall está apresentado na figura B.

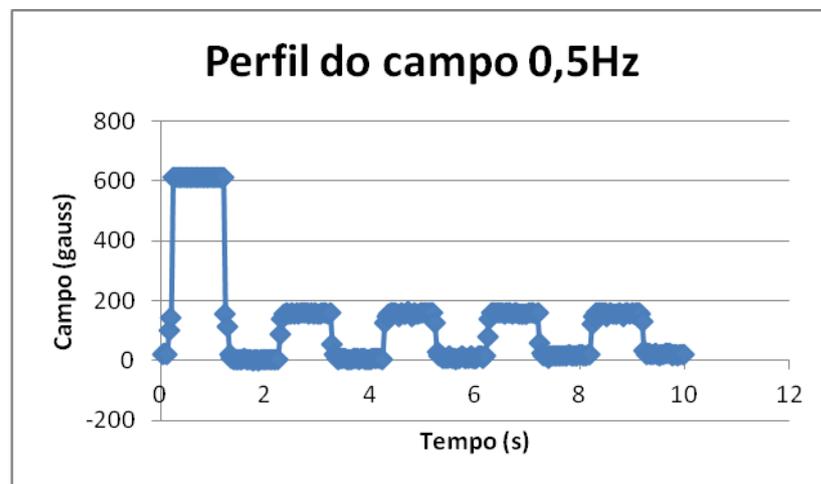


Figura B: Onda gerada pelo campo magnético.

Observa-se que o campo gerado é uma onda quadrada, como se esperava, que alcança aproximadamente 200 gauss de campo magnético. Os primeiros dois segundos se caracterizam por apresentar uma intensidade maior de campo magnético (600 gauss), por isso a cultura é introduzida no sistema após esse período.