



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



**EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO GERADO POR ÍMÃS EM
CULTURA MISTA PARA BIORREMOÇÃO DE CROMO EM
EFLUENTES CONTAMINADOS**

ROSELI MENDONÇA DIAS

Uberlândia – MG

2018



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



**EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO GERADO POR ÍMÃS EM CULTURA
MISTA PARA BIORREMOÇÃO DE CROMO EM EFLUENTES
CONTAMINADOS**

Roseli Mendonça Dias

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Miriam Maria de Resende

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Uberlândia – MG

2018

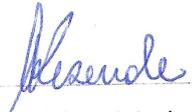
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

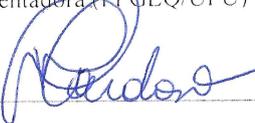
- D541e Dias, Roseli Mendonça, 1986-
 Efeitos do campo magnético gerado por ímãs em cultura mista para
 biorremocão de cromo em efluentes contaminados [recurso eletrônico] /
 Roseli Mendonça Dias. -
 Orientadora: Miriam Maria de Resende.
 Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.803>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.
1. Engenharia química. 2. Águas residuais - Purificação -
 Tratamento biológico. 3. Cromo. I. Resende, Miriam Maria de (Orient.).
 II. Cardoso, Vicelma Luiz (Coorient.). III. Universidade Federal de
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
 Título.

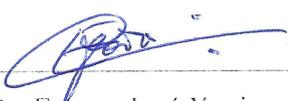
CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE JULHO DE 2018

BANCA EXAMINADORA


Prof.^ª Dr.^ª Miriam Maria de Resende
Orientadora (PPGEQ/UFU)


Prof.^ª Dr.^ª Vicelma Luiz Cardoso
Co-orientadora (PPGEQ/UFU)


Prof. Dr. Ernane José Xavier da Costa
(FZEA/USP)


Prof.^ª Dr.^ª Juliana de Souza Ferreira
(PPGEQ/UFU)


Prof.^ª Dr.^ª Mônica Lopes Aguiar
(UFSCar)


Prof.^ª Dr.^ª Patrícia Angélica Vieira
(PPGEQ/UFU)


Prof.^ª Dr.^ª Sueli Moura Bertolino
(ICIAG/UFU)

AGRADECIMENTOS

A Deus por conceder-me vida, saúde e serenidade a cada dia de trabalho. Por permitir-me acordar a cada manhã e contribuir com minha pesquisa para um ambiente mais sustentável.

Às minhas orientadoras, Miriam Resende e Vicelma Cardoso, pela intensa dedicação, paciência, companheirismo e conhecimentos compartilhados. Duas profissionais excepcionais, empenhadas no desenvolvimento da pesquisa voltada à qualidade do meio ambiente.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições e conhecimentos compartilhados.

Aos meus pais, Raquel e José, pelo imenso amor, carinho e paciência durante todos esses anos de trabalho, por investirem na minha educação e acreditarem nos meus sonhos. Sem eles este trabalho não teria se concretizado. Aos meus irmãos, Rita e Régis, pelo carinho e compreensão durante essa jornada. Ao meu amado sobrinho e afilhado, Otávio.

Aos professores da FEQ/UFU pela dedicação e conhecimentos compartilhados. Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

Aos alunos de Iniciação Científica, Paulo Peral Filho, Taynara Araújo e Gustavo Delatin que auxiliaram na manutenção dos micro-organismos, e aos colegas de laboratório, Felipe Moreira e Natália Terra, que colaboraram na fase experimental deste trabalho. Ao Daniel Furtado pelo apoio durante os anos de pesquisa.

À CAPES pela bolsa de estudo concedida e pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade e instalações oferecidas.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Raquel e José,
por acreditarem neste sonho.*

Um único sonho é mais poderoso do que mil realidades.

(J. R. R. Tolkien)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. As características do cromo e sua utilização	4
2.2. Problematização ambiental do uso do cromo pelas indústrias	5
2.3. Técnicas de tratamento para a remoção e/ou redução de cromo em efluentes.....	6
2.3.1. Precipitação química	6
2.3.2. Osmose reversa.....	7
2.3.3. Biossorção	8
2.3.4. Redução biológica	9
2.4. Micro-organismos.....	10
2.5. Estudos sobre a redução e remoção biológicas do cromo hexavalente em água.....	12
2.6. Campo magnético e seus efeitos em culturas de células	16
2.7. Estudos sobre tratamento biológico de águas residuais por campo magnético e eletromagnético	18
CAPÍTULO 3	22
MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1. Local de realização dos experimentos	22
3.2. Cultura mista	22
3.3. Efluente sintético	22
3.4. Estrutura do trabalho	23
3.5. Aparato experimental	23

3.5.1. Biorreatores: Configuração I – Teste preliminar	27
3.5.2. Influência do campo magnético na remoção de Cr (VI) do efluente sintético sem a presença da cultura mista.....	27
3.5.3. Influência do campo magnético sobre a cultura mista	28
3.5.4. Biorreatores: Configuração II.....	28
3.5.5. Biorreatores: Configuração III.....	29
3.5.6. Biorreatores: Configuração IV	29
3.5.7. Biorreatores: Configuração V.....	30
3.5.8. Biorreatores: Configuração VI	31
3.5.9. Biorreatores: Configuração VII.....	31
3.5.10. Biorreatores: Configuração VIII.....	32
3.5.11. Biorreatores: Configuração IX	33
3.5.12. Biorreatores: Configuração X.....	34
3.5.13. Biorreatores: Configuração XI	34
3.6. Repetições dos experimentos para estudo da confiabilidade dos resultados obtidos	35
3.7. Cálculo das condições de processo estudadas	35
3.7.1. Cálculo da vazão da bomba pela frequência de campo magnético	35
3.7.2. Cálculo do tempo de aplicação de campo magnético.....	36
3.7.3. Cálculo do fluxo magnético.....	37
3.8. Linhas de campo magnético	37
3.9. Dessorção do cromo	37
3.10. Processos Analíticos.....	39
3.10.1. Cromo hexavalente	39
3.10.2. Cromo total.....	39
3.10.3. Carbono Orgânico Total	40
3.10.4. Remoções de Cr (VI), Cr total e COT	40
3.10.5. Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)	40
3.10.6. Quantificação das células viáveis	42
3.10.7. Ruptura de células	42
3.10.8 Espectroscopia de Infravermelho	42
3.10.9. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
CAPÍTULO 4	44
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1. Avaliação da remoção de Cr (VI) do efluente sintético sem a presença da cultura mista... 44	

4.2. Avaliação da cultura mista após aplicação do campo magnético.....	44
4.3. Biorreatores: Configuração I	45
4.4. Biorreatores: Configuração II.....	52
4.5. Biorreatores: Configuração III.....	60
4.6. Biorreatores: Configuração IV	63
4.7. Biorreatores: Configuração V.....	66
4.8. Biorreatores: Configuração VI	69
4.9. Biorreatores: Configuração VII.....	72
4.10. Biorreatores: Configuração VIII.....	75
4.11. Biorreatores: Configuração IX	78
4.12. Biorreatores: Configuração X.....	81
4.13. Biorreatores: Configuração XI	83
4.14. Melhores resultados para as configurações de biorreatores	86
4.15. Dessorção do cromo	89
4.16. Ruptura das células.....	98
4.17. Espectros de infravermelho	99
4.18. Morfologia da cultura mista por MEV	101
CAPÍTULO 5	106
CONCLUSÕES	106
CAPÍTULO 6	108
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
CAPÍTULO 7	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A	123
APÊNDICE B.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Possíveis mecanismos de remoção do cromo por célula microbiana. 1: O Cr (VI) é adsorvido na célula microbiana através da formação de ligações químicas com a superfície celular das moléculas com certos grupos funcionais; 2a: O Cr (VI) adsorvido pode ser reduzido em Cr (III) via enzima cromato redutase; 2b: Conversão espontânea. 3a: O Cr (VI) entra na célula microbiana através do sistema de captação (transportadores de sulfato); 3b: No interior da célula é reduzido a Cr (III) via intermediários altamente instáveis Cr (V/IV). Essa translocação intracelular de Cr (VI) ocorre com a ajuda de proteínas de ligação de metal. O transportador de proteínas é codificado pelo gene <i>chrA</i> (em <i>Pseudomonas aeruginosa</i>) que está presente em um plasmídeo; 4: Acúmulo de Cr (VI) dentro da parede celular; 5: O excesso de Cr (VI) é removido da célula através do sistema de efluxo específico de cromo.....	11
Figura 3.1 – Etapas do trabalho realizado.	24
Figura 3.2 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com ímãs, (b) detalhe de cada grupo de ímãs do biorreator, (c) biorreator sem ímãs.	27
Figura 3.3 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 170 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.	28
Figura 3.4 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 600 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.	29
Figura 3.5 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 600 ímãs sem espaçamento, (b) biorreator sem ímãs.	30
Figura 3.6 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 1 grupo de 40 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.	30
Figura 3.7 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares em pares, (b) biorreator sem ímãs.	31
Figura 3.8 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 40 ímãs circulares, (b) biorreator sem ímãs.....	32
Figura 3.9 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares sem espaçamento entre eles, (b) biorreator sem ímãs.	33
Figura 3.10 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares com recirculação externa, (b) detalhe dos ímãs, (c) biorreator sem ímãs.	33
Figura 3.11 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares com recirculação interna e externa, (b) biorreator sem ímãs.	34

Figura 3.12 – (a) Biorreator com ímã circular, (b) detalhe do ímã circular.	35
Figura 3.13 – Esquema simplificado da disposição dos ímãs, distância entre eles e frequência de campo magnético para frequência de 5 Hz.	36
Figura 4.1 – Ímãs de neodímio 10 mm x 4 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético no biorreator tubular.	45
Figura 4.2 – Concentrações de Cr (VI) e Cr total e Cr (III) para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz e sem campo.	46
Figura 4.3 – Concentrações de Cr (VI) e Cr total e Cr (III) para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 5 Hz e sem campo.	46
Figura 4.4 – Concentrações de COT para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.	47
Figura 4.5 – Remoções de Cr (VI) e COT para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.	48
Figura 4.6 – Remoções de Cr total durante 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.	49
Figura 4.7 – Ímãs de neodímio 10 mm x 4 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.	52
Figura 4.8 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 3 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	53
Figura 4.9 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	53
Figura 4.10 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	54
Figura 4.11 – Valores de concentração de COT para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	55
Figura 4.12 – Valores de remoção de Cr (VI) e COT para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	55

Figura 4.13 – Valores de remoção de Cr total para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.	56
Figura 4.14 – (a) Efluente sintético no início dos experimentos, sem micro-organismos; (b) Efluente sintético após remoção do Cr (VI) no final dos experimentos.....	57
Figura 4.15 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético em posições diferentes.	60
Figura 4.16 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético.....	61
Figura 4.17 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético...	61
Figura 4.18 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético. ...	62
Figura 4.19 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.	63
Figura 4.20 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.	64
Figura 4.21 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.	64
Figura 4.22 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.....	65
Figura 4.23 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 4 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.	66
Figura 4.24 – Concentrações de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.....	67
Figura 4.25 – Concentrações de COT para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.....	67
Figura 4.26 – Remoções de Cr (VI), Cr total e COT para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.	68
Figura 4.27 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm e suas respectivas linhas de campo magnético em diferentes posições.	69

Figura 4.28 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	70
Figura 4.29 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	70
Figura 4.30 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	71
Figura 4.31 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm singulares e suas respectivas linhas de campo magnético.....	72
Figura 4.32 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	73
Figura 4.33 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	73
Figura 4.34 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.....	74
Figura 4.35 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm sem espaçamento entre eles e suas respectivas linhas de campo magnético.....	75
Figura 4.36 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.....	76
Figura 4.37 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.....	76
Figura 4.38 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.....	77
Figura 4.39 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.....	78
Figura 4.40 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.....	79
Figura 4.41 – Valores de concentração de COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.....	79
Figura 4.42 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.....	80

Figura 4.43 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.....	81
Figura 4.44 – Valores de concentração de COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.	82
Figura 4.45 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.	82
Figura 4.46 – Ímãs de neodímio DI: 2 cm, DE: 3 cm e largura 1 cm e suas respectivas linhas de campo magnético.	83
Figura 4.47 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo.	84
Figura 4.48 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo.....	84
Figura 4.49 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo.	85
Figura 4.50 – Valores de remoção de Cr total, intensidade de campo e tempo de campo para os biorreatores na frequência de 5 Hz e com apenas intensidade de campo.	86
Figura 4.51 – Valores de remoção de COT, intensidade de campo e tempo de campo para os biorreatores na frequência de 5 Hz e com apenas intensidade de campo.....	88
Figura 4.52 – Dessorção de Cr (VI) em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	89
Figura 4.53 – Dessorção de Cr total em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	90
Figura 4.54 – Concentração de COT durante a dessorção do cromo em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	91
Figura 4.55 – Biorreatores.	92
Figura 4.56 – Erlenmeyer sem troca de meio de cultura.	93
Figura 4.57 – Dessorção de Cr (VI) em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	94
Figura 4.58 – Dessorção de Cr total em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	94
Figura 4.59 – Concentração de COT durante a dessorção do cromo em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.	95
Figura 4.60 – Erlenmeyer sem troca de meio de cultura.	97
Figura 4.61 – Espectros de infravermelho para o $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$	99

Figura 4.62 – Espectros de infravermelho para o experimento com o biorreator de circulação interna e externa com e sem campo magnético.	100
Figura 4.63 – Representação simbólica da morfologia de bactérias.	101
Fonte: Adaptado de Tortora et al. (2005).	101
Figura 4.64 (a, b, c) – Micro-organismos sem cromo e sem campo magnético.....	102
Figura 4.65 (a, b, c) – Micro-organismos após o biorreator com campo magnético.....	103
Figura 4.66 (a, b, c) – Micro-organismos após o biorreator sem campo magnético.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Variáveis utilizadas nas configurações dos biorreatores.	26
Tabela 4.1 – Concentração final de Cr (VI) sem a presença da cultura mista.....	44
Tabela 4.2 – Contagem do número de colônias após aplicação do campo magnético.....	45
Tabela 4.3 – Contagem de colônias para os experimentos nas frequências de campo de 2,5 Hz e 5 Hz e sem campo.	51
Tabela 4.4 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 3 Hz. .	59
Tabela 4.5 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz. .	59
Tabela 4.6 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 10 Hz.	59
Tabela 4.7 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz e sem campo.	62
Tabela 4.8 – Contagem de colônias para os experimentos com campo magnético e sem campo. .	65
Tabela 4.9– Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz e sem campo.	68
Tabela 4.10 – Contagem de colônias para os experimentos nas frequências de campo de 5 Hz e sem campo.	71
Tabela 4.11 – Contagem de colônias para os experimentos com campo na frequência de 5 Hz e sem campo.	74
Tabela 4.12 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.	77
Tabela 4.13 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.	80
Tabela 4.14 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.	83
Tabela 4.15 – Contagem de colônias para os experimentos com e sem campo magnético.	85
Tabela 4.16 – Resumo das configurações dos biorreatores.	87
Tabela 4.17 – Valores de pH na avaliação da remoção de Cr (VI) e na dessorção do cromo em efluente sintético.....	91
Tabela 4.18 – Contagem de colônias para os experimentos de dessorção do cromo.	92
Tabela 4.19 – Valores de pH na avaliação da remoção de Cr (VI) e na dessorção do cromo em efluente sintético com pH 4.....	96
Tabela 4.20 – Contagem de colônias para os experimentos de dessorção do cromo com pH 4.	96
Tabela 4.21 – Porcentagens de cromo retido nas células após ruptura das células.	98

RESUMO

O lançamento ambientalmente adequado de efluentes industriais contendo metais pesados é alvo de legislações que padronizam as concentrações dos contaminantes antes de chegarem ao corpo receptor. O tratamento de efluente contendo cromo hexavalente (Cr (VI)) por precipitação química é o mais comum, despertando o interesse pelo tratamento biológico, tendo em vista que o primeiro gera resíduos químicos ao final do processo. O cromo em sua forma hexavalente é mais tóxico que sua forma trivalente (Cr (III)), tornando a biorredução do cromo uma das técnicas mais utilizadas na biorremediação de metais pesados. O uso de campo magnético em micro-organismos chamou atenção pela capacidade de crescimento e biodegradação realizada pelos micro-organismos. Sendo assim, o presente estudo objetivou quantificar as remoções de Cr (VI), Cr total e carbono orgânico total (COT) de efluente sintético aplicando campo magnético, em diferentes frequências (2,5; 3; 5 e 10 Hz) e apenas intensidade de campo magnético, em cultura mista. Dois biorreatores, sendo um com ímãs de neodímio para geração do campo magnético e o outro sem ímãs, foram utilizados na avaliação das remoções de cromo e COT durante 24 h de recirculação do efluente sintético. As configurações dos ímãs foram alternadas em busca da melhor organização de ímãs que correspondesse a maior remoção de Cr (VI). A concentração inicial de Cr (VI) foi de 100 mg/L para todas as configurações de biorreatores testadas. Todas as configurações de biorreatores alcançaram remoção de aproximadamente 100% de Cr (VI), com exceção do teste preliminar, porém com tempos de processo e tempos de aplicação de campo magnético diferentes. As configurações de biorreatores que levaram às maiores remoções de cromo e COT foram aquelas que apresentaram 40, 170 e 600 ímãs. Com 170 ímãs, em 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético nas frequências de 3, 5 e 10 Hz, as quais correspondem às vazões de 3,93 cm³/s, 7,07 cm³/s e 14,92 cm³/s, respectivamente, a frequência de campo de 5 Hz apresentou a maior remoção para o Cr (VI) (99,91±0,3 %), Cr Total (82,1±1,5 %) e COT (34,2±2,4 %) quando comparada às frequências de 3 e 10 Hz e sem aplicação de campo. Para o biorreator com 600 ímãs, com vazão 7,07 cm³/s e tempo de campo de 14 h e 8 min, as remoções de Cr (VI), Cr total e COT corresponderam a 99,96±1,4x10⁻³ %, 61,6±0,9 % e 40,8±1,5 %, respectivamente. Para o biorreator com 40 ímãs circulares, com vazão 7,46 cm³/s e tempo de campo de 7 h e 48 min, as remoções de Cr (VI), Cr total e COT corresponderam a 99,97±0,01 %, 74,2±1,2 % e 25,1±1,5 %, respectivamente. Quando o número de ímãs aumentou de 40 para 170, porém com intensidade do campo magnético menor, a remoção de Cr total foi maior. Entretanto, quando os ímãs aumentaram para 600 com intensidade maior, a remoção de Cr total voltou a diminuir. A dessorção do cromo também foi avaliada em efluente sintético, apresentando todas as concentrações de Cr (VI) abaixo das concentrações permitidas para lançamento em corpo receptor pela legislação brasileira vigente CONAMA 430/2011 (0,1 mg/L). A ruptura das células microbianas mostrou, que a quantidade de cromo retido nas células pelo experimento com campo magnético foi maior em comparação ao experimento sem campo magnético, indicando possibilidade de recuperação deste metal e de justificar um dos mecanismos que aumentam a remoção. As análises de Espectroscopia de Infravermelho corroboraram com os ensaios de ruptura, pois foi verificado que há presença de Cr (III) na biomassa após tratamento do efluente sintético. A morfologia da cultura mista analisada em microscopia eletrônica de varredura não apresentou alterações com a presença do cromo e do campo magnético. Concluiu-se, portanto, que os experimentos no biorreator com frequência de campo magnético de 5 Hz e apenas intensidade de campo magnético apresentaram as melhores remoções de Cr (VI), Cr total e COT comparadas ao biorreator sem campo magnético para o tempo avaliado.

Palavras-chave: Campo magnético, cultura mista, cromo hexavalente, biorremoção.

ABSTRACT

The environmentally appropriate release of industrial effluents containing heavy metals is subject to legislation that standardizes the contaminants concentrations before discharge into the receiving body. The treatment of effluent containing hexavalent chromium (Cr (VI)) by chemical precipitation is the most common, arousing interest in biological treatment since the former generates chemical residues at the end of the process. Chromium in its hexavalent form is more toxic than its trivalent form (Cr (III)), making chromium biorreduction one of the most used techniques in bioremediation of heavy metals. The use of a magnetic field in microorganisms called attention for the capacity of growth and biodegradation carried out by microorganisms. Thus, the present study aimed to quantify Cr (VI), total Cr, and total organic carbon (TOC) removal of synthetic effluent by applying a magnetic field at different frequencies (2.5, 3, 5 and 10 Hz) and only intensity of a magnetic field in mixed culture. Two bioreactors, one with neodymium magnets for generating a magnetic field and the other without magnets, were used in the evaluation of chromium removal and TOC during the 24 h of synthetic effluent recirculation. The configurations of the magnets were alternated in search of the best organization of magnets corresponding to the greater removal of Cr (VI). The initial Cr (VI) concentration was 100 mg L^{-1} for all tested bioreactor configurations. All configurations of bioreactors reached approximately 100% removal of Cr (VI), with the exception of the preliminary test, but with different process times and times of magnetic field application. The configurations of bioreactors that led to the largest removal of chromium and TOC were those with 40, 170, and 600 magnets. With 170 magnets, during the 4 h and 17 min of magnetic field application in the frequencies of 3, 5 and 10 Hz, which correspond to the flow rates of $3.93 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $7.07 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, and $14.92 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively, the magnetic field frequency of 5 Hz presented greater removal for Cr (VI) ($99.91 \pm 0.3\%$), total Cr ($82.1 \pm 1.5\%$), and TOC ($34.2 \pm 2.4\%$) when compared to frequencies of 3 and 10 Hz and without magnetic field application. For the bioreactor with 600 magnets, with flow rate $7.07 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and magnetic field time of 14 h and 8 min, Cr (VI), total Cr, and TOC removal corresponded to $99.96 \pm 1.4 \times 10^{-3}\%$, $61.6 \pm 0.9\%$, and $40.8 \pm 1.5\%$, respectively. For the bioreactor with 40 magnets, with a flow rate of $7.46 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and magnetic field time of 7 h and 48 min, Cr (VI), total Cr, and TOC removal corresponded to $99.97 \pm 0.01\%$, $74.2 \pm 1.2\%$, and $25.1 \pm 1.5\%$, respectively. When the number of magnets increased from 40 to 170, but with lower magnetic field intensity, total Cr removal was higher. However, when the magnets increased to 600 with greater magnetic field intensity, the total Cr removal decreased again. The desorption of chromium in synthetic effluent was also evaluated, showing all concentrations of Cr (VI) below the concentrations allowed to be released into the receiving body under current Brazilian CONAMA resolution 430/2011 (0.1 mg L^{-1}). The rupture of the microbial cells showed that the amount of chromium retained in the cells by the experiment with a magnetic field was higher in comparison to the experiment without a magnetic field, indicating the possibility of recovery of this metal and to justify one of the mechanisms that increase the removal. The Infrared Spectroscopy analyzes corroborated the rupture tests, as it was found that Cr (III) was present in the biomass after treatment of the synthetic effluent. The morphology of the mixed culture analyzed by scanning electron microscopy showed no changes with the presence of chromium and a magnetic field. It was concluded therefore that the experiments in the bioreactor with magnetic field frequency of 5 Hz and only intensity of magnetic field presented the best Cr (VI), total Cr, and TOC removal compared to the bioreactor without a magnetic field for the evaluated time.

Keywords: Magnetic field, mixed culture, hexavalent chromium, bioremoval.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O uso intensivo de metais pesados em processos industriais contribuiu para a crescente preocupação com relação ao descarte ambientalmente correto dos efluentes industriais no corpo receptor. O uso do cromo em diversos segmentos industriais despertou o interesse no desenvolvimento de técnicas sustentáveis para a remoção do contaminante antes do lançamento do efluente no recurso hídrico.

No meio ambiente o cromo é encontrado em sua forma natural como cromo trivalente (Cr (III)) e durante vários processos industriais o cromo hexavalente (Cr (VI)) é gerado pela oxidação do Cr (III) e descartado como resíduo industrial (PRADHAN et al., 2017). E isto gera um sério problema ambiental, pois de acordo com Thatoi et al. (2014) em relação aos metais, os estados de oxidação mais elevados são sempre mais tóxicos do que os de menor estado de oxidação.

Os padrões de lançamento de efluentes no corpo receptor vigentes na legislação brasileira encontram-se listados na Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. Para o cromo hexavalente o valor máximo é 0,1 mg/L e para o cromo trivalente é 1,0 mg/L (BRASIL, 2011).

A remoção de Cr (VI) de águas residuais pode acontecer pela aplicação de diversas tecnologias, entre elas: precipitação química, osmose reversa, troca iônica, filtração, redução química/oxidação. Porém, algumas técnicas apresentam desvantagens como: custo operacional elevado, remoção incompleta do metal, elevado consumo de reagentes e energia, geração de resíduos químicos secundários de difícil eliminação, entre outras (MAMAIS et al., 2016).

As técnicas biológicas, que fazem uso de micro-organismos na remoção do cromo, têm sido pesquisadas e tem apresentado inúmeras vantagens como: eficiência, rentabilidade e não geração de resíduos químicos secundários no processo de tratamento (SRINATH et al., 2002; AHMAD et al., 2013).

A compreensão das interações entre micro-organismos e metais tiveram avanços significativos recentemente. Estas interações podem ser aplicadas na remediação de ambientes contaminados com metais (LOVLEY e COATES, 1997) e com o uso de micro-organismos para a remoção desses metais de efluentes, podem prover proteção ambiental e economia na recuperação de metais (GADD, 1990).

Nos processos de bioissorção, bioacumulação e redução enzimática, os micro-organismos removem e/ou recuperam os metais tóxicos devido a sua interação com esses metais (SRINATH et al., 2002). Como alternativa viável para redução da contaminação por Cr (VI), tanto em água como em solo, está a redução por cepas bacterianas (DHALL et al., 2010).

A redução de Cr (VI) a Cr (III) por micro-organismos é um dos métodos mais estudados de biorremediação de metais, visto que os micro-organismos têm a habilidade de reduzir quase todos os metais e metalóides que se encontram em maior estado de oxidação (THATOI et al., 2014).

Em relação à cultura mista, as bactérias encontram-se bem adaptadas e mais resilientes a diversos metais devido à fisiologia e ao metabolismo diferenciados das cepas bacterianas que trocam material genético entre elas, apresentando resistividade aos metais (SANNASI et al., 2006).

O Núcleo de Processos Biotecnológicos da UFU tem se destacado nas pesquisas relacionadas à remoção de cromo. Os estudos apresentaram altas taxas de remoção de Cr (VI) em condições anaeróbias e aeróbias com uso de culturas microbianas resistentes ao cromo em efluentes sintéticos (DALCIN et al., 2011; LELES et al., 2012; TERRA, 2014; MOURA et al., 2015; CRISOSTOMO et al. 2016).

Dando continuidade a esses trabalhos, no presente estudo, vinculou-se o uso do campo magnético gerado por ímãs ao biorreator para redução do Cr (VI).

O tratamento de águas residuais por auxílio do campo magnético em micro-organismos ganhou atenção pelas demonstrações evidenciadas de interferência positiva no crescimento e capacidade de biodegradação dos micro-organismos (LEBKOWSKA et al., 2011; JI et al., 2010; TOMSKA e WOLNY, 2008).

Numa tentativa de aprimorar o efeito do campo magnético sobre a capacidade dos micro-organismos em removerem metais de efluentes, o presente estudo propôs, de forma inovadora, a construção de biorreatores com ímãs de neodímio permanentes para geração do campo magnético com o intuito de influenciar a cultura mista na redução/remoção do cromo (Cr (VI) e Cr total) e carbono orgânico total (COT) de efluente sintético. As configurações dos ímãs nos biorreatores não foram testadas em trabalhos anteriores.

O trabalho com ímãs permanentes torna-se interessante pelo fato de não ter gasto de energia elétrica na geração do campo, visto que em biorreatores com campo gerado por bobinas há necessidade da energia elétrica para geração do campo eletromagnético. Sendo assim, o sistema com ímãs para tratamento de efluentes tornaria o processo de tratamento econômico e de vida útil prolongada.

A hipótese deste estudo consiste na maior remoção do Cr e COT do efluente sintético após o período de tratamento pela exposição da cultura mista ao campo magnético gerado por ímãs de neodímio permanentes. Com isso, a economia de energia elétrica será obtida, visto que não há necessidade da energia elétrica para geração do campo por ímãs.

Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo principal quantificar as remoções de Cr (VI), Cr total e carbono orgânico total (COT) de efluente sintético aplicando campo magnético gerado por ímãs de neodímio permanentes atuando sobre cultura microbiana mista em biorreator aeróbio.

Visando alcançar maior eficiência na remoção do cromo e carbono orgânico total, teve-se por objetivos específicos:

- ✓ Variar as configurações de ímãs nos biorreatores para avaliação da remoção do cromo e COT;
- ✓ Avaliar os efeitos de diferentes frequências de campo magnético (2,5; 3; 5 e 10 Hz) e apenas intensidade de campo;
- ✓ Verificar a influência do campo magnético na remoção de Cr (VI) sem microorganismos;
- ✓ Verificar a influência do campo magnético sobre a cultura mista;
- ✓ Investigar a dessorção do cromo;
- ✓ Analisar a concentração de cromo retido nas células, por meio da sua ruptura em ultrassom;
- ✓ Verificar a presença de Cr (III) na biomassa após o tratamento do efluente sintético;
- ✓ Estudar as células microbianas capazes de se reproduzirem, por meio da contagem de células viáveis;
- ✓ Analisar a morfologia das células microbianas após exposição ao campo magnético e contato com o cromo em microscópio eletrônico de varredura – MEV.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso do cromo em processos industriais tem levado à contaminação de coleções hídricas e o desenvolvimento de técnicas sustentáveis, que atendam à legislação para o lançamento do efluente em rios e que apresente vantagens ambientais e econômicas, necessita ser estudado. O presente capítulo aborda as principais características do cromo e sua utilização, bem como algumas técnicas de tratamento de efluente contaminado com esse metal pesado, além de apresentar estudos desenvolvidos com o uso de micro-organismos e campo magnético no tratamento de efluentes.

2.1. As características do cromo e sua utilização

O cromo (Cr) é um metal pesado, o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre em cerca de 100 ppm, o elemento 24 na tabela periódica e possui peso atômico médio de 52. A crocoite mineral contendo cromato de chumbo finamente dividido foi descoberta na Sibéria no final dos anos 1700 e utilizada como pigmento pela primeira vez. A obtenção desse minério era muito difícil nessa região, de modo que a indústria teve de aguardar novas descobertas do minério em locais mais acessíveis para expandir o seu uso, o que aconteceu no início no século XIX (BARNHART, 1997).

O cromo existe em diferentes estados de valência, visto ser um metal de transição, variando de $-II$ a $+VI$. Compostos de cromo são causados pela energia relativamente baixa nos níveis “s” e “d” para ter os números de oxidação do cromo. A existência do cromo é principalmente nas formas como ânion Cr (VI) e cátion Cr (III) em meio aquoso. Nas reações de redução os números de oxidação IV e V existem como intermediários no processo (BEVERSKOG e PUIGDOMENECH, 1997). A forma dominante de ocorrência natural de cromo é a trivalente (BARNHART, 1997).

O cromo é um nutriente e sua ingestão diária é estimada de 50 a 200 μg para que seja segura e adequada. Sua ingestão insuficiente induz sinais e sintomas análogos aos de indivíduos com diabetes e doenças cardiovasculares (ANDERSON, 1997).

O cromo introduz-se no ar, água e solo tanto por processos naturais como atividades antrópicas (BARAL e ENGELKEN, 2002). As formas zero, trivalente e hexavalente são as mais utilizadas em produtos industriais e geram grande preocupação para o meio ambiente e a saúde humana (BARNHART, 1997).

Nas águas residuais oriundas da fabricação de tintas e pigmentos, filmes e fotografia, limpeza de metais, galvanoplastia e eletro galvanoplastia, couro e mineração, é um dos principais poluentes encontrados (BELATTMANIA et al., 2015).

Em águas residuais gerais o Cr (VI) pode ser encontrado como oxianions estáveis em cromato (CrO_4^{2-}), cromato de hidrogênio (HCrO_4^-), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e dicromato de hidrogênio (HCr_2O_7^-) (ZHAO et al., 2010). Nas águas residuais de curtumes, sem tratamento, o Cr (VI) apresenta-se em ambientes ácidos como dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e em ambientes alcalinos como cromato (CrO_4^{2-}) (SRINATH et al., 2002).

Em solução o Cr (III) é catiônico (Cr^{3+} e CrOH^{2+}) enquanto o Cr (VI) é aniônico (CrO_4^{2-} e HCrO_4^-). Sendo assim, efeitos significativamente diferentes sobre o comportamento vinculativo das espécies de cromo ocorrem com as mudanças no pH (MURPHY, HUGHES e McLOUGHLIN, 2008).

2.2. Problematização ambiental do uso do cromo pelas indústrias

Várias águas residuais industriais contém cromo, um dos metais pesados mais tóxicos descarregados por indústrias de chapas de metal, processos industriais que usam catalisadores e curtumes. O curtimento ao cromo ainda é o principal processo utilizado na transformação das peles em couro, sendo o sulfato básico de cromo a fonte de cromo (em estado trivalente) normalmente utilizada (PACHECO, 2005). O impacto ambiental gerado é negativo, visto a potencial contaminação de seres vivos. As concentrações de Cr (VI) e Cr (III) nos efluentes destas indústrias variam de décimos a centenas de miligramas/litro (DERMOU et al., 2005).

Cr (VI) pode causar danos às células pelo seu forte potencial oxidante, portanto, é considerado tóxico para sistemas biológicos (KOTAS e STASICKA, 2000). Devido à toxicidade para organismos biológicos, alta solubilidade e mobilidade do Cr (VI), a qualidade das águas está ameaçada pela presença desse contaminante (ESHAQ et al., 2015). A toxicidade do Cr (III) é 500 a 1000 vezes menor para uma célula viva, que a do Cr (VI), porém, o Cr (III) pode ser muito tóxico caso entre na célula (COSTA, 2003).

Em sistemas de tratamento de águas residuais a alta concentração de sais pode se tornar um grave problema para os tratamentos biológicos convencionais (AMOOZEGAR et al. 2007).

Os efluentes industriais são descartados direta ou indiretamente em recursos hídricos naturais tanto em países em desenvolvimento quanto em subdesenvolvidos, muitas vezes sem tratamento adequado, tornando-se um grande problema ao meio ambiente (SHAKOORI, MAKHDOOM e HAQ, 2000). Antes da eliminação das águas residuais de processos industriais, a remoção do Cr (VI) torna-se essencial.

Costa (2003) fez uma abordagem das consequências da exposição humana ao Cr (VI) encontrado na água potável. Embora tenha demonstrado que o Cr (VI) é um agente cancerígeno em humanos por inalação (COSTA, 1997; IARC, 1989), ainda há controvérsias à respeito da biotransformação ocorrida com o Cr (VI) quando este é reduzido a Cr (III) no organismo. O princípio da precaução e as evidências científicas consideram o Cr hexavalente como um carcinogêneo humano por ingestão (COSTA, 2003).

Dessa forma, sistemas que apresentam alta capacidade e seletividade para o tratamento de água contendo Cr (VI) podem diminuir os riscos de saúde mutagênicos e cancerígenos causados pela contaminação com Cr (VI) (ELFEKY, MAHMOUD e YOUSSEF, 2017). Contudo, técnicas mais econômicas e ecológicas para remoção de íons de Cr (VI) de águas residuais industriais necessitam ser criadas e aperfeiçoadas (BARRERA e URBINA, 2008).

2.3. Técnicas de tratamento para a remoção e/ou redução de cromo em efluentes

As técnicas de redução do Cr (VI) a Cr (III) despertam grande interesse para a desintoxicação por Cr (VI) devido à diferença de toxicidade dos dois estados de oxidação (XU et al., 2009). Entre as técnicas de tratamento estão: precipitação química, osmose reversa, biossorção e redução biológica.

2.3.1. Precipitação química

Esta é a tecnologia mais usual para o tratamento de metais pesados em águas residuais, porém, uma grande quantidade de resíduos secundários é gerada pelos reagentes utilizados no processo, tornando-o insatisfatório (DERMOU et al., 2005) para o meio ambiente.

A técnica consiste em um tratamento químico convencional, onde a redução do Cr (VI) a Cr (III) ocorre por meio de um agente redutor em baixo pH (2-3), seguindo de um ajuste do pH da solução para níveis próximos do neutro de modo que o Cr (III) precipite como hidróxido (WANG e SHEN, 1997).

Para o tratamento das águas residuais em curtumes, é frequentemente realizada a precipitação de Cr (III). Os reagentes, geralmente utilizados no processo, são: hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, óxido de magnésio ou carbonato de cálcio e magnésio. Neste método o efluente líquido é aquecido a 60 – 90 °C e mantido com agitação em pH 7 – 9 após ser adicionado o reagente alcalino. Este processo proporciona um sobrenadante livre de Cr (III), porém, com bastante cloreto de cálcio, sódio ou magnésio. Também é gerado um precipitado de hidróxido de Cr (III) com várias impurezas (HINTERMEYER et al., 2008).

O reuso do Cr (III) posteriormente pode ser prejudicado pela adição de determinados reagentes alcalinos, como a utilização do hidróxido de cálcio (ou carbonato), onde há formação de sulfato de cálcio quando o sulfato está presente nas águas residuais de curtumes (HINTERMEYER et al., 2008).

Como o reagente alcalino não é recuperado ao final do processo, um estoque de reagentes se torna necessário. A escolha do reagente alcalino é embasada no custo e na facilidade de aquisição, armazenamento e manipulação (HINTERMEYER et al., 2008).

2.3.2. Osmose reversa

O processo de osmose reversa acontece quando uma membrana semipermeável é empregada na retenção de espécies de baixo peso molecular, com aplicação de uma pressão como força motriz de modo a reverter a tendência natural do solvente de passar de uma solução mais diluída para outra mais concentrada (HINTERMEYER et al., 2008). Conforme a pressão é exercida, as moléculas maiores são armazenadas pela membrana, como por exemplo, os íons metálicos (TRIPATHI e DWIVEDI, 2012).

Diferentes materiais constituem a membrana semipermeável, a qual é uma película fina e é preparada para tolerar uma pressão transmembrana elevada. O fluxo de permeado resultante da osmose reversa é afetado pela existência de proteínas no efluente industrial (HINTERMEYER et al., 2008).

Como benefício desse método tem-se a não utilização de produtos químicos ou energia térmica (BÓDALO et al., 2005) e como desvantagens o alto custo na sua utilização e limitação para o tratamento de efluentes domésticos.

2.3.3. Biossorção

A adsorção consiste na acumulação de um líquido ou gás (adsorvado) na superfície de um sólido (adsorvente). No processo de adsorção a substância solúvel é retida na superfície sólida a partir do líquido que o cerca, o que pode resultar em alguma diferença de concentração de alguns componentes do sistema devido à transferência de massa entre as duas fases. Não é necessário adicionar reagentes para que ocorra a adsorção (HINTERMEYER et al., 2008). Os parâmetros experimentais, como a dose de adsorvente, a concentração de adsorvado, o pH e o tempo de contato, influenciam intensamente o processo de adsorção (PANDA et al., 2017). Em adsorção de metais a especiação do metal torna-se importante, visto que é influenciada pelo pH (CRUZ et al., 2017). Um sorvente ideal é aquele em condições de atuar como agente redutor para Cr (VI), garantindo baixo custo de produção (KAPRARA et al., 2017).

A adsorção realizada por micro-organismos é denominada de biossorção. A biossorção é um processo independente do metabolismo e, portanto, pode ser realizada por micro-organismos vivos e mortos (DERMOU et al., 2005).

O processo de biossorção ideal traz vantagens como a possibilidade de reutilização da biomassa, a remoção de metais dos efluentes e tempo de processo reduzido (~90 min) de modo a atingir o equilíbrio sem produção de substâncias tóxicas secundárias (SRINATH et al., 2002).

Ao utilizar esta técnica para o tratamento de águas residuais contendo Cr (III), este é transportado do meio líquido para a superfície sólida através da interface (HINTERMEYER et al., 2008).

Quando há interação dos metais dissolvidos com superfícies biológicas, como exemplo as membranas celulares, o transporte, a química, a bioacumulação e a toxicidade dos metais podem vir a ser influenciados (DIRILGEN, 2001). Os grupos funcionais existentes na superfície celular do micro-organismo interferem diretamente na capacidade de adsorver metais pela espécie (SÁ e ORLANDA, 2015).

Os biossorventes de baixo custo, identificados como materiais biológicos que podem realizar a remoção de metais pesados de ambientes aquosos de modo eficiente, têm sido pesquisados (BELATTMANIA et al., 2015).

Entre os biossorventes utilizados para remoção de Cr (VI), tanto em águas residuais industriais como domésticas, a biomassa representa uma classe eficiente e potencial (SAHA e ORVIG, 2010).

2.3.4. Redução biológica

Na remediação de ambientes contaminados com Cr (VI) a redução de Cr (VI) em Cr (III) torna-se importante devido a sua menor toxicidade (MEGHARAJ, AVUDAINAYAGAM e NAIDU, 2003). O uso de micro-organismos para a redução de Cr (VI) em Cr (III) desperta interesse por ser rentável e ambientalmente compatível (CAMARGO et al., 2005).

Acredita-se, que a redução enzimática do Cr (VI) para Cr (III) seja um dos modos de defesa dos micro-organismos vivos em ambientes contendo Cr (VI) (DERMOU et al., 2005). A resistência das bactérias e a redução do cromato não estão necessariamente conectadas, de modo que todas as bactérias resistentes a Cr (VI) não podem reduzir Cr (VI) a Cr (III) (THATOI et al., 2014). Os mecanismos de resistência e redução do Cr (VI) dos micro-organismos são diversos e dependentes das espécies (JOUTEY et al., 2015). A combinação de elevada tolerância/resistência com a capacidade de reduzir Cr (VI) a Cr (III) é considerada favorável para a biorremediação (DHAL et al., 2010).

As formas reduzidas dos metais pesados são comparativamente menos tóxicas, por isso, os micro-organismos nativos (com algumas exceções) preferem seguir a via de redução ao invés da via de oxidação (THATOI et al., 2014). Sendo assim, a ação de bactérias no tratamento de Cr (VI), promovendo alta conversão de Cr (VI) a Cr (III), promete ser eficiente e rentável quando comparada ao sistema químico convencional (AHMAD et al., 2013), inclusive sendo uma opção ao tratamento convencional (SHEN e WANG, 1995).

O desenvolvimento de processos para remoção e recuperação de soluções contaminadas com cromo depende da compreensão do mecanismo pelo qual alguns micro-organismos acumulam Cr (VI) (FERÑANDEZ et al., 2018). Os meios indiretos de redução do Cr (VI) pelas bactérias são os químicos, enquanto os diretos são os enzimáticos (JOUTEY et al., 2015).

Como o cromato (CrO_4^{2-}) é análogo estrutural do sulfato (SO_4^{2-}), este entra nas células através dos sistemas de absorção de sulfato (JOUTEY et al., 2015). O Cr (VI), ao entrar na célula, será reduzido a Cr (III) em consequência do ambiente redutor e das enzimas presentes dentro da célula (AHMAD et al., 2013). O Cr (VI) será reduzido a Cr (III) caso as bactérias possuam redutases de cromato intracelular. Durante o metabolismo celular o ascorbato com glutathiona e cisteína são produzidos, sendo responsáveis por mais de 95% da redução de Cr (VI). O Cr (III) também pode ser produzido pela redução extracelular do Cr (VI), o qual é incapaz de passar através da membrana celular (PRADHAN et al., 2017). As membranas celulares frequentemente são impermeáveis ao Cr (III), possivelmente devido à baixa solubilidade (JOUTEY et al., 2015; FERNÁNDEZ et al., 2018).

Algumas bactérias são de extrema importância na limpeza de águas residuais devido sua capacidade de desintoxicar cromatos e dicromatos (SHAKOORI, MAKHDOOM e HAQ, 2000). Dentre as vantagens das células vivas estão a sua diversidade de mecanismos de acumulação de metais e a propensão de manipulação morfológica, fisiológica e genética (GADD, 1990). Uma dificuldade do tratamento biológico de águas residuais contaminadas com Cr (VI) é a morte de bactérias pela toxicidade do metal (JOUTEY et al., 2015).

Sendo assim, para remoção da contaminação de ambientes por Cr (VI), uma diversidade de micro-organismos (bactérias, fungos, leveduras e algas) está sendo identificada com a finalidade de remover ou reduzir Cr (VI) (JOUTEY et al., 2015).

2.4. Micro-organismos

Micro-organismos dispostos naturalmente no ambiente, com amplas condições de crescimento e melhores capacidades de transformação de poluentes metálicos são continuamente pesquisados (AMOOZEGAR et al., 2007).

Em ambientes poluídos por metais nocivos, organismos superiores não conseguem se adaptar, enquanto diversos micro-organismos são capazes de se habitarem e de colonizarem tais ambientes (MEGHARAJ, AVUDAINAYAGAM e NAIDU, 2003). Porém, a sensibilidade ao Cr (VI) é sentida pela maioria das espécies microbianas, mas algumas espécies apresentam resistência e tolerância a níveis elevados de cromato (JOUTEY et al., 2015). Algumas bactérias possuem atividades de redução de Cr (VI) (SUZUKI et al., 1992). O nome dado às bactérias

que possuem a habilidade de reduzir os níveis de Cr (VI) é Bactéria Redutora de Cromo (BRC) (THATOI et al., 2014).

Como meio de proteção, as bactérias utilizam a transformação de compostos tóxicos em formas mais voláteis, menos tóxicas ou que precipitem rapidamente através da oxidação, redução ou metilação (DERMOU et al., 2005). Dentre os mecanismos de desintoxicação do meio com Cr (VI), cita-se a redução, a acumulação e a adsorção de Cr (VI) na sua superfície (WANG et al., 1989; FUJIE et al., 1994; SHAKOORI, MAKHDOOM e HAQ, 2000). E como fatores limitantes da eficiência de desintoxicação da biomassa celular e enzimas envolvidas estão a viabilidade e atividade metabólica das células (CHEUNG e GU, 2007).

Os possíveis mecanismos de remoção de cromo por uma célula microbiana podem ser vistos na Figura 2.1.

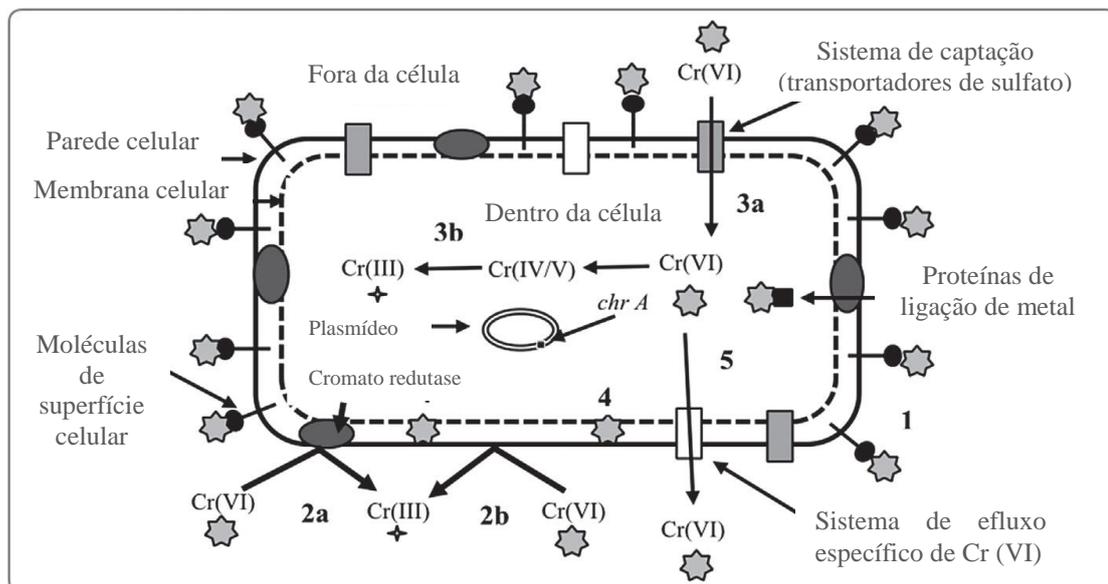


Figura 2.1 – Possíveis mecanismos de remoção do cromo por célula microbiana. 1: O Cr (VI) é adsorvido na célula microbiana através da formação de ligações químicas com a superfície celular das moléculas com certos grupos funcionais; 2a: O Cr (VI) adsorvido pode ser reduzido em Cr (III) via enzima cromato redutase; 2b: Conversão espontânea. 3a: O Cr (VI) entra na célula microbiana através do sistema de captura (transportadores de sulfato); 3b: No interior da célula é reduzido a Cr (III) via intermediários altamente instáveis Cr (V/IV). Essa translocação intracelular de Cr (VI) ocorre com a ajuda de proteínas de ligação de metal. O transportador de proteínas é codificado pelo gene *chrA* (em *Pseudomonas aeruginosa*) que está presente em um plasmídeo; 4: Acúmulo de Cr (VI) dentro da parede celular; 5: O excesso de Cr (VI) é removido da célula através do sistema de efluxo específico de cromo.

Fonte: Modificado de Jobby et al. (2018)

Em ambiente contaminado com metais os micro-organismos encontrados são naturalmente resistentes a esses metais (THATOI et al., 2014). Condições aeróbias e anaeróbias são favoráveis na habilidade dos micro-organismos em reduzirem Cr (VI) em Cr (III) (WANG e SHEN, 1995).

Como a diversidade de uma comunidade microbiana sob estresse habitualmente é menor, ela torna-se um índice sensível de poluição (CAMARGO et al., 2005). O estudo de diversos aspectos do estresse oxidativo em níveis bioquímicos, moleculares e celulares utiliza micro-organismos por causa da similaridade da natureza dos fatores de estresse e os danos causados pelo estresse oxidativo aos ácidos nucleicos, proteínas, lipídios e outros componentes celulares em todos os organismos (POLJSK et al., 2010).

Quando espécies são isoladas na natureza, raramente conseguem sobreviver em um ambiente complexo, sendo assim, as culturas puras submetidas a condições controladas de laboratório podem não resistir às condições reais do ambiente, principalmente se ele estiver contaminado por mais de um metal pesado (JOUTEY et al., 2015). O uso de micro-organismos resistentes ao cromo, encontrados naturalmente no ambiente, e avaliado o potencial de redução do Cr (VI), pode ser encontrado em trabalhos como o de Pal e Paul (2004).

As bactérias quando estão presentes em cultura mista são mais estáveis e sobrevivem melhor. Isso pode ser explicado pelas diferenças fisiológicas e metabólicas, de cada cepa bacteriana, e pelas diversas respostas e resistividade a distintos metais, o que geraria uma população dinâmica, bem adaptada e mais resiliente através da troca de material genético entre as cepas existentes (SANNASI et al., 2006). Os organismos de consórcios de culturas apresentam maior competição e são mais propensos a sobreviver quando aplicados no ambiente, além de serem metabolicamente superiores para a remoção de metais (KADER et al., 2007).

O uso de micro-organismos para biorremediação de locais contaminados por Cr (VI) tornou-se mais possível a partir da disponibilidade de cepas selecionadas capazes de resistir e reduzir o cromato (SONI et al., 2013).

2.5. Estudos sobre a redução e remoção biológicas do cromo hexavalente em água

Wang e Xiao (1995) realizaram experimentos para redução de Cr (VI) em reatores bateladas com frascos de 250 mL e utilizando culturas puras de *Bacillus* sp. e *Pseudomonas fluorescens* LB 300. Várias concentrações iniciais de Cr (VI) foram estudadas (20 – 100 mg/L).

A redução de Cr (VI) por *Bacillus* sp. ocorreu para todos os valores de concentração inicial de Cr (VI), mas a redução completa de Cr (VI) não aconteceu para concentrações iniciais maiores que 20 mg/L em 96 h. Para *Pseudomonas fluorescens* LB 300 a redução completa de Cr (VI) não ocorreu mesmo para a menor concentração inicial. A taxa de redução mais elevada para *Pseudomonas fluorescens* LB 300 em 10^{10} células/mL foi de 0,88 mg Cr (VI)/L-h durante o período inicial de 24 h de incubação. Para *Bacillus* sp., a maior taxa de redução de Cr (VI) foi 0,51 mg Cr (VI)/L-h durante o período inicial de 48 h de incubação. Os autores concluíram que as condições ótimas para redução do Cr (VI) ocorreram em pH 7 e 30°C.

O estudo de Shen e Wang (1995) consistiu de um sistema de biorreator em dois estágios para redução do Cr (VI). No primeiro estágio células de *Escherichia coli* ATCC 33456 foram cultivadas aerobicamente e posteriormente bombeadas para o segundo estágio de um reator com escoamento pistonado para redução do Cr (VI) anaerobicamente. Várias concentrações de Cr (VI) do afluente foram testadas a fim de determinar a extensão da redução do Cr (VI). Na fase III (17 – 21 dias) a concentração de Cr (VI) do afluente foi reduzida de 4,37 para 1,54 mg/L. Com o aumento da concentração de Cr (VI) do afluente para 11,7 mg/L, na fase IV, a eficiência de remoção diminuiu de cerca de 100% para 62,6%. Desse modo, os autores perceberam que a eficiência de remoção no reator de escoamento empistonado estava relacionada com a concentração de Cr (VI) no afluente, com o tempo de detenção de líquidos e um fator de capacidade de redução de Cr (VI) consumido. Esse fator de capacidade de redução de Cr (VI) consumido estava diretamente relacionado à decorrência de toxicidade de Cr (VI) sobre as células.

Wang e Shen (1997) estudaram a cinética da redução do Cr (VI) em culturas bacterianas puras, utilizando *Escherichia coli* ATCC 33456, *Bacillus* sp. e *Pseudomonas fluorescens* LB 300. Um modelo matemático fundamentado em enzimas pôde descrever a cinética da redução de Cr (VI) em culturas de várias espécies bacterianas. Após a análise dos dados de redução de Cr (VI), os autores concluíram que cada espécie redutora de Cr (VI) pode possuir uma capacidade de redução finita de Cr (VI).

Chirwa e Wang (1997) foram os primeiros a relatar a redução do Cr (VI) através de um biorreator de biofilme com escoamento contínuo utilizando mecanismos biológicos e sem reabastecer constantemente células redutoras de Cr (VI). *Bacillus* sp. foi a espécie redutora de Cr (VI) utilizada. Neste estudo as concentrações afluentes de Cr (VI) de 10 a 200 mg/L, com tempos de detenção hidráulica de 6 a 24 h (leito limpo) atingiram remoção quase completa. A massa celular total no biorreator diminuiu com o acréscimo da taxa de carga de Cr (VI), mas

após um limite de carga de 1.016 mg de Cr (VI)/L.dia operado sob 24 h de tempo de detenção hidráulica, foi estabilizada.

Shakoori, Makhdoom e Haq (2000) realizaram o isolamento e caracterização de bactérias gram-positivas resistentes ao dicromato (ATCC 700729), provindas de efluentes de curtumes, permitindo aos autores estudarem a resistência dessas bactérias a diferentes concentrações de Cr (VI). Para uma concentração inicial de 20 mg/mL de íons de dicromato em meio, a redução de Cr (VI) encontrada foi de 87% para 72 h de incubação. Neste estudo a resistência dessas bactérias a altas concentrações de dicromato foi evidenciada.

No estudo de Chen e Gu (2005) o lodo ativado utilizado nos experimentos foi provido de uma planta de tratamento de águas residuais. Os experimentos para remoção de Cr (VI) foram realizados em processos de lodos ativados em condições anaeróbias-aeróbias, com uso de dois reatores batelada de 1,5 L cada. Para a concentração inicial de 60 mg/L de Cr (VI) no afluente, a remoção de Cr (VI) foi de 98,64%, enquanto para o Cr total foi de 97,16%. Quando a quantidade de glicose no afluente foi aumentada de 1.125 para 1.500 mg/L a remoção de Cr (VI) alcançou 100% e a de Cr total 98,48%.

Dermou et al. (2005) foram os primeiros a relatar a redução biológica de Cr (VI) por cultura mista de micro-organismos proveniente de lodo industrial. Os autores utilizaram uma planta piloto de filtro *trickling* operando com uma sequência reator batelada (SBR) com recirculação. A redução de Cr (VI), após vários ciclos de funcionamento, foi de 100% em 40 minutos de ciclo para uma concentração inicial de Cr (VI) de 30 mg/L. Neste estudo verificou-se também que reduzindo a concentração de acetato de sódio de 265 mg/L para 150 mg/L, o tempo utilizado para o processo de redução do Cr (VI) era reduzido.

Amoozegar et al. (2007) isolaram uma bactéria Gram-positiva de efluente de curtumes, a qual foi identificada como *Nesterenkonia* sp. cepa MF2, para avaliar a redução do Cr (VI). Várias concentrações iniciais de Cr (VI) (5,2 – 52 mg/L) foram utilizadas e os autores observaram que a redução do Cr (VI) para concentração inicial de 5,2 mg/L ocorreu após 12 h. A maior remoção de Cr (VI) foi identificada em NaCl à temperatura de 35°C, pH 8 e após 24 h, para concentração inicial de Cr (VI) de 10,4 mg/L. A redução do cromo também aconteceu na presença de outros sais. Os experimentos realizados pelos autores mostraram que há uma correlação benéfica direta entre a redução do Cr (VI) e o pH da ordem de 6 a 9. Quando o pH estava abaixo de 6 o crescimento microbiano foi inibido, suprimindo, assim, a redução do Cr (VI). Dessa forma, o crescimento celular é uma pré-condição para aumentar a redução do Cr (VI).

Barrera e Urbina (2008) isolaram o fungo *Trichoderma inhamatum* de efluentes de curtume e utilizaram concentrações iniciais de Cr (VI) de 43,16 a 182 mg/L em meio. O uso dos fungos mostrou que eles são capazes de reduzir Cr (VI) a Cr (III) até 126,36 mg/L de Cr (VI) em condições aeróbias em aproximadamente 193 h de cultivo. Para o cromo total não houve alteração na concentração, permanecendo na mesma condição inicial. E a biomassa fúngica não acumulou cromo, indicando redução do Cr (VI) em formas de valência inferior pelos fungos. Quando a concentração inicial de Cr (VI) foi maior que 126,36 mg/L os fungos foram incapazes de reduzir Cr (VI).

Zahoor e Rehman (2009) avaliaram a biorremediação de águas residuais contendo cromo e isolaram bactérias de efluentes industriais, *Bacillus* sp. JDM-2-1 e *Staphylococcus capitis*. Em meio de cultura contendo 100 µg Cr (VI)/mL, *Bacillus* sp. JDM-2-1 foram capazes de reduzir 85% do Cr (VI) após 96 h de incubação, enquanto *Staphylococcus capitis* reduziram 81%. Quando utilizado efluente industrial a capacidade de redução do Cr (VI) passou para 86% e 89%, respectivamente. Extratos de células livres de *Bacillus* sp. JDM-2-1 e *Staphylococcus capitis* também foram avaliados na redução de Cr (VI) e os melhores resultados encontrados para concentração de 10 µg Cr (VI)/mL, sendo 83% e 70%, respectivamente. Os autores destacaram a habilidade de redução do Cr (VI) para Cr (III).

Dalcin et al. (2011) construíram um filtro biológico de fluxo contínuo e utilizaram micro-organismos de cultura mista adaptados para concentração crescente de Cr (VI). Depois de 48 horas de operação, para pH 6,75 e concentração inicial de Cr (VI) de 3,94 mg/L, obteve-se redução de 92% de Cr (VI). Os autores constataram que os maiores valores de pH correspondiam a menores taxas de remoção do Cr (VI). O processo de remoção de Cr (VI) foi descrito pelo modelo cinético Michaelis-Menten e se mostrou adequado, representando a variação da concentração de Cr (VI) ao longo do filtro biológico. As análises de COT indicaram uma remoção de $52,44 \pm 3,83$ % de matéria orgânica. Após a validação da condição ideal, a análise de COT indicou uma remoção de 70 % de matéria orgânica.

Leles et al. (2012) construíram um sistema composto por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro submerso com aeração intermitente, no qual utilizaram uma cultura mista de micro-organismos que passou por processo de aclimatação. Após 156 horas de operação e com uma concentração inicial de Cr (VI) de 120 mg/L, houve remoção de 100% de Cr (VI) e de Cr total na saída do biofiltro aeróbio. As remoções de COT estabilizaram em 80% após 130 h de operação do reator anaeróbio e em 87% após 142 h no reator aeróbio. Os autores

ainda observaram uma diferença de 2,21% no tempo de residência entre os biofiltros anaeróbio e aeróbio, indicando um comportamento próximo do ideal para os biofiltros.

Crisostomo et al. (2016) avaliaram a remoção de cromo e matéria orgânica de um meio sintético, utilizando cultura mista de micro-organismos. Os autores construíram biorreatores híbridos sequenciais, um com aeração intermitente e outro sem aeração. As concentrações iniciais de cromo hexavalente foram de 80, 120 e 150 mg/L. Durante a adaptação da cultura mista ao cromo, em 60 dias de experimento, a remoção de Cr (VI) manteve-se acima de 91% para 3 amostras estudadas. Após 600 h de operação e depois do sistema estabilizado, a remoção global de Cr (VI) foi de 87%, a de Cr total foi de 62% e a de COT foi de 55,8%, para a concentração inicial de Cr (VI) de 80 mg/L. Para a concentração inicial de Cr (VI) de 120 mg/L a remoção global de Cr (VI) foi de aproximadamente 37%, a de Cr total de 25% e a de COT de 41%. Já para a concentração inicial de Cr (VI) de 150 mg/L a remoção global de Cr (VI) foi de 29%, a de Cr total 20% e a de COT 31%.

2.6. Campo magnético e seus efeitos em culturas de células

A exposição de seres humanos a intensos campos magnéticos aconteceu com o incremento de eletromagnetos no século XIX e de magnetos supercondutores no século XX (SAUNDERS, 2005). Como exemplo de fonte de exposição ao campo magnético estático, entre as mais comuns, está a imagem de ressonância magnética (IKEHATA et al., 1999).

Quando se trata de células vivas, o mecanismo exato sobre as implicações do campo magnético ainda não está elucidado (SAHEBJAMEI, ABDOLMALEKI e GHANATI, 2007). A intensidade e frequência do campo magnético, bem como o tempo de exposição a ele, juntamente com o tipo de célula exposta e o estado biológico das células seriam possíveis influências do campo magnético nos sistemas biológicos (RUIZ-GÓMEZ et al., 2004).

As células vivas e organismos são capazes de responder ao seu ambiente. Mudanças intra e extracelulares podem ser promovidas em organismos capazes de responder a uma grande variedade de estímulos ambientais e estresses (incluindo os campos magnéticos) (SAFFER e PHILLIPS, 1996). Estas mudanças podem ser classificadas como irreversíveis ou reversíveis e resultarem em mudanças nas células e de suas organelas. Quando os campos magnéticos interagem com materiais biológicos induzem modificações celulares e moleculares que são dependentes da duração da exposição, da penetração no tecido e geração

de aquecimento, estando estes relacionados à sua intensidade e frequência do estímulo (DINI e ABRRO, 2005).

Em sistemas biológicos a ação dos campos magnéticos está ligada à propriedade da estrutura molecular da membrana que possui potencial para ser influenciada por estes campos. Algum grau de diamagnetismo é encontrado em muitos componentes inorgânicos e aproximadamente em todos os componentes orgânicos (DINI e ABRRO, 2005). Uma explicação para um mecanismo geral para a ação de intensidade moderada dos campos nos sistemas biológicos é seu efeito na estrutura molecular das membranas excitáveis, sendo suficiente para provocar mudanças na função dos canais iônicos específicos encontrados nessas membranas (DINI e ABRRO, 2005; SANTOS et al., 2010). A rotação das moléculas de fosfolípídeos da membrana pode ser afetada por um campo de moderada intensidade em decorrência da sua propriedade diamagnética coletiva, o que de fato, explica virtualmente, os bioefeitos atribuídos a estes campos (DINI e ABRRO, 2005).

Muitos estudos direcionam para o fato de que campos magnéticos estáticos provocam modificação na conformação de proteínas transmembrana e proteínas solúveis para produzir efeitos biológicos significantes (McLEAN, ENGSTROM e HOLCOMB, 2001). Estudos como o de Mehedintu e Berg (1997) buscaram incentivar o desenvolvimento de novas aplicações práticas do uso de campo, além do entendimento da sua influência.

Dini e Abrro (2005) classificaram os campos magnéticos estáticos em fracos (< 1 mT), moderados (1 mT a 1 T), fortes (1 a 5 T) e ultrafortes (> 5 T) de forma a explicar os efeitos biológicos dos campos.

Iwasaka et al. (2004) ao estudarem a proliferação de leveduras expostas à intensidade de campo magnético elevada, 9-14 T, por 16 horas de incubação, encontraram redução na taxa de proliferação das leveduras quando comparada à taxa de proliferação do grupo de controle.

Fojt et al. (2004) apontaram a teoria de Galvanoskis e Sandblom (1998) para tentar explicar a morte das bactérias pelo campo, onde se baseiam nos possíveis efeitos sobre a permeabilidade dos canais iônicos na membrana. O transporte de íon dentro das células seria afetado, o que resultaria em mudanças biológicas no organismo; a formação de radicais livres devido à exposição ao campo também é cogitada como um possível efeito para a morte de bactérias.

No estudo de Miyakoshi (2006) o crescimento celular e a toxicidade genética não foram afetados ou sofreram mínimos efeitos pela exposição a campos magnéticos estáticos aplicados, independente da densidade magnética. Quando houve interação do campo

magnético com radiação ionizante e alguns produtos químicos, este campo passou a alterar os efeitos sobre o crescimento celular e toxicidade genética.

O potencial de campos magnéticos estáticos de alta intensidade ($>2T$) pode afetar alguns sistemas biológicos, contudo, a avaliação para determinação dos efeitos na saúde não foi suficientemente realizada. Para maior segurança, avaliar a exposição aos campos magnéticos estáticos de alta intensidade por sistemas biológicos torna-se necessário (IKEHATA et al., 1999). Apesar da grande evidência dos estímulos provocados por campos magnéticos fracos na via de resposta ao estresse nas células, não está claro se a exposição ao campo magnético causa risco à saúde humana (BLANK, 1995).

A intensidade do campo magnético ideal para o aperfeiçoamento do processo biológico do tratamento de águas residuais ainda não está bem elucidada (TOMSKA e WOLNY, 2008). Porém, com os recentes estudos, ficou evidenciado que o campo magnético exerce um efeito positivo no tratamento de água residual (ZIELINSKI et al., 2018).

Os estudos magnetobiológicos apresentam dificuldades no momento da interpretação dos resultados em virtude das diversas metodologias utilizadas e os efeitos observados nos organismos, que sofreram exposição ao campo magnético. Uma vez que não estão correlacionados linearmente com o aumento ou a diminuição na intensidade e dependem de fatores bióticos ambientais. Admite-se, portanto, que o layout dos ímãs e a distribuição espacial do campo magnético influenciam o efeito do campo magnético (LEBKOWSKA et al., 2011).

A padronização das metodologias experimentais e definição de critérios para avaliação da influência do campo magnético sobre os organismos são demandadas nos estudos sobre os bioefeitos de um campo magnético estático (LEBKOWSKA et al., 2011).

2.7. Estudos sobre tratamento biológico de águas residuais por campo magnético e eletromagnético

Yavuz e Çelebi (2000) investigaram a remoção de substrato (concentração de glicose) e crescimento microbiano aos efeitos do campo magnético. Para o estudo foram utilizados lodo ativado de uma planta de tratamento de águas residuais; um sistema de reatores em batelada, sendo um reator com campo magnético e outro sem campo para comparação das taxas de remoção e crescimento microbiano; e água residual sintética, 270 mL em cada reator. Os experimentos tiveram duração de 40 h. Diferentes valores de pH (6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 e

8.5) foram testados, assim como diferentes intensidades de campo magnético (8.9, 17.8, 26.6, 35.5 e 46.6 mT). Os testes consistiram em campo magnético contínuo, pulsado com 2 s ligado e 2 s desligado, e alternado. Os autores concluíram que o melhor valor de pH foi 7,5 para o lodo ativado utilizado e a intensidade de campo magnético contínuo em 17,8 mT. Nestas condições, a remoção de substrato foi de aproximadamente 44% e o crescimento dos microorganismos também observado. O campo magnético pulsado não apresentou efeitos na remoção de substrato e crescimento microbiano. Já o campo alternado com frequência de 50 Hz apresentou um pequeno efeito negativo na eficiência de remoção do substrato.

Tomska e Wolny (2008) estudaram o efeito de campo magnético de 40 mT na remoção de compostos orgânicos de lodo de águas residuais. Eles construíram duas unidades de lodos ativados, sendo que em uma delas, um par de ímãs permanentes foi instalado. A segunda unidade foi para controle. Os resultados mostraram, que a aplicação de campo magnético não afetou a remoção de DQO do esgoto semelhante ao doméstico (entre 78 e 88% de remoção), e houve elevação da taxa de nitrificação, quando comparadas com a unidade sem campo magnético.

Ji et al. (2010) estudaram o efeito do campo magnético gerado por ímãs permanentes na capacidade de biodegradação orgânica de bactérias de lodos ativados para tratamento de esgotos. As condições ótimas para a biodegradação foram avaliadas pelo tempo de biodegradação, a intensidade do campo magnético, temperatura de operação e pH do meio. Dois reatores foram utilizados, um com ímãs permanentes circulares, para geração do campo magnético, e o outro sem ímãs. As bactérias pré-aclimatadas tiveram uma capacidade de biodegradação mais elevada do que aquelas sem a mesma pré-aclimação. As melhores condições de biodegradação foram com aplicação do campo magnético no tempo de 48 h, intensidade do campo magnético de 20 mT, temperatura 20 – 40 °C e valor de pH entre 6 e 10. A eficiência máxima de biodegradação para o esgoto obtido de Qingnianhu foi 39,4% para intensidade do campo magnético de 20 mT, pH 8 e temperatura de 30 °C. Para o esgoto de Weijinhe, a eficiência foi de 41,7 % para intensidade do campo magnético de 20 mT, pH 7 e temperatura de 30 °C.

Os resultados de Ji et al. (2010) indicaram, que o campo magnético de baixa intensidade (5 a 20 mT) proporcionava benefício ao crescimento bacteriano quando comparado com o crescimento sem campo magnético, ao contrário do que acontecia quando o campo magnético de alta intensidade (200 a 500 mT) era aplicado. As observações apontadas

foram de que as atividades de algumas das enzimas em bactérias mistas tiveram avanço com o campo magnético de baixa intensidade e sofreram inibição pelo campo de alta intensidade.

Lebkowska et al. (2011) demonstraram o impacto do campo magnético estático de 7 mT na biodegradação do formaldeído por lodos ativados em águas residuais sintéticas. Eles construíram um dispositivo, composto por dois blocos magnéticos, que produziu um campo magnético estático no intervalo de 2 a 16 mT. O biorreator foi inserido no interior do dispositivo. Um segundo biorreator, sem a influência do campo magnético, foi construído para controle. O aumento na eficiência de biodegradação do formaldeído em águas residuais sintéticas foi constatado, com concentração do formaldeído no afluente de 2.400 a 2.800mg/L quando a intensidade do campo magnético foi de 7 mT. Quando comparadas as amostras expostas ao campo magnético e as não expostas, na concentração mais elevada, a biodegradação do formaldeído foi 30% maior e a diminuição da DQO 26% maior nas amostras expostas ao campo magnético.

Wang et al. (2012) realizaram experimentos em dois reatores bateladas sequenciais, utilizando ímãs permanentes de tamanho 25x100x150 cm para gerar o campo magnético estático. O estudo propõe uma nova estratégia para aumentar a granulação nitrificante aeróbia por aplicação de campo magnético estático de 48 mT, visto o longo tempo de granulação necessário para o lodo ativado se transformar em grânulos aeróbios no tratamento de águas residuais de amônia de alta resistência. Após a realização das análises, verificou-se que o campo magnético aplicado poderia gerar uma acumulação de compostos de ferro no lodo, diminuindo, assim, o tempo de granulação completo de 41 para 25 dias.

Terra (2014) utilizou reator tanque com agitação constante acoplado a um reator tubular onde o efluente era bombeado na presença do campo magnético. A concentração inicial de Cr (VI) foi de 150 mg/L e a aplicação de campo magnético ocorreu nas frequências de 2 Hz, 5 Hz e 10 Hz, onde a remoção de Cr (VI) por cultura mista foi analisada. A autora observou que a frequência de campo de 5 Hz se mostrou mais adequada, com remoção de Cr (VI) de 100% e Cr total de aproximadamente 97% em 3 h e 5 min de aplicação de campo magnético. Com o primeiro reuso das células a remoção de Cr total ficou acima de 93% para as concentrações iniciais de cromo de 80, 120 e 150 mg/L. O segundo reuso das células apresentou remoção acima de 90% para concentrações iniciais de 80 e 120 mg/L e de 62,60% para a concentração de 150 mg/L.

Moura et al. (2015) estudaram a remoção de cromo hexavalente por aplicação de campo eletromagnético em cultura mista. Os autores construíram reatores batelada, um com

presença de campo eletromagnético e outro sem exposição ao campo. Um aparelho para geração de campo eletromagnético foi usado, o qual consistia de uma bobina ligada a um controlador de frequência e esta bobina era arrefecida por água provida de uma geladeira. As concentrações iniciais de Cr (VI) utilizadas pelos autores foram de 50, 100, 150 e 200 mg/L e as frequências de campo eletromagnético de 1, 2, 5 e 10 Hz. Os volumes iniciais do efluente foram de 300, 500 e 1.000 mL. Os melhores resultados foram para a frequência de 5 Hz, com 100% de redução de Cr (VI) e maior remoção de Cr total e DQO. Conforme a concentração inicial de cromo foi aumentada, a redução de Cr (VI) foi diminuída. Para a frequência de campo de 10 Hz houve morte celular, o que não foi observado para as demais frequências.

Os autores verificaram que em 6 h de campo eletromagnético, para volume de efluente de 300 mL, concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L e uso de cultura mista, foram obtidas máximas reduções (100%) de Cr (VI) para todas as frequências, inclusive sem aplicação de campo. Quando utilizada mesma concentração inicial de Cr (VI), mas volume de 500 mL, 100% de redução de Cr (VI) e 38% de Cr total ocorreram depois de 8 h. As remoções de DQO para as frequências de campo eletromagnético de 1, 2, 5 e 10 Hz e sem campo foram de aproximadamente 46, 48, 62, 5 e 35%, respectivamente.

A discrepância nos resultados dos estudos sobre exposição de campo magnético em sistemas biológicos indica a necessidade de estabelecer condições de exposição, como os parâmetros físicos e biológicos influenciáveis nos efeitos biológicos causados pelo campo magnético (RUIZ-GÓMEZ et al., 2004).

Diversos estudos foram realizados, com inúmeros parâmetros e variáveis (intensidades de campo, frequências de campo, tipos de culturas de micro-organismos, protocolos de uso, tempo de exposição, etc.) adotados (YAVUZ e ÇELEBI, 2000; TOMSKA e WOLNY, 2008; JI et al., 2010; LEBKOWSKA et al., 2011; WANG et al., 2012; TERRA, 2014; MOURA et al., 2015).

A discussão sobre quais normas e padrões basear-se e utilizar para o estabelecimento das técnicas mais efetivas na redução e/ou remoção do Cr (VI) persiste no âmbito da pesquisa.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

O capítulo apresenta o material e métodos utilizados durante a realização dos experimentos para remoção do cromo e carbono orgânico total de efluente sintético com o uso de cultura mista e campo magnético em biorreatores com ímãs de neodímio de diferentes tamanhos e intensidades de campo magnético.

3.1. Local de realização dos experimentos

Os experimentos foram realizados na Unidade de Pesquisa Avançada da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) no município de Uberlândia, MG.

3.2. Cultura mista

A cultura mista utilizada neste trabalho foi obtida de lodo industrial, a qual encontrava-se adaptada às concentrações de 40 a 150 mg/L de Cr (VI) em condições de exposição constante. Esta cultura mista foi mantida no laboratório do Núcleo de Processos Biotecnológicos da Faculdade de Engenharia Química da UFU em temperatura ambiente. A manutenção desta cultura ocorreu a cada três dias com o meio de cultura sintético.

3.3. Efluente sintético

O efluente sintético utilizado na alimentação dos biorreatores consistia do meio de cultura com composição pré-definida adicionado dos íons de Cr (VI) com concentração de 100 mg/L. A concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L foi usada em todas as configurações testadas.

O meio de cultura foi preparado pela dissolução de 1 g/L de NH_4Cl , 0,2 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,001 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6 g/L de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/L de K_2HPO_4 , 3

g/L de Levedura Cervejeira Residual e 0,001 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 1 L de água destilada (Adaptado de DERMOU et al., 2005). O dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) empregado foi da marca Vetec, utilizado como fonte de cromo hexavalente.

A concentração inicial do carbono orgânico total (COT) consistiu no carbono do $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a contribuição de 6 g/L de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ será aproximadamente 1,4 g/L de carbono) e da Levedura Cervejeira Residual (a contribuição de 3 g/L de Levedura Cervejeira Residual será aproximadamente 1,1 g/L, uma média de 38,5% de carbono, variando devido à marca).

O pH inicial do efluente sintético (meio de cultura + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) obtido com esta composição apresentou valor de $6,8 \pm 0,2$.

3.4. Estrutura do trabalho

A Figura 3.1 apresenta o cronograma do trabalho desenvolvido, com relação às etapas realizadas, as análises e os parâmetros avaliados.

3.5. Aparato experimental

Para determinar a influência do campo magnético sobre os micro-organismos e quantificar a redução/remoção de Cr (VI), Cr Total e Carbono Orgânico Total foram confeccionados dois biorreatores tubulares em escala laboratorial conforme Figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12. Um deles possuía ímãs de neodímio dispostos em diferentes tipos de configurações (itens 3.5.1, 3.5.4, 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7, 3.5.8, 3.5.9, 3.5.10, 3.5.11, 3.5.12 e 3.5.13). O segundo biorreator foi construído sem ímãs para o “teste do branco”, também realizado em todas as configurações testadas, a fim de verificar a influência do campo magnético.

O volume de efluente sintético foi bombeado nos biorreatores por duas bombas peristálticas Watson Marlow, modelo 520S, garantindo a recirculação do efluente. Dois agitadores mecânicos, Ika RW20 e Ika RW16, foram utilizados de modo a garantir que todo o inóculo circulasse pelos biorreatores.

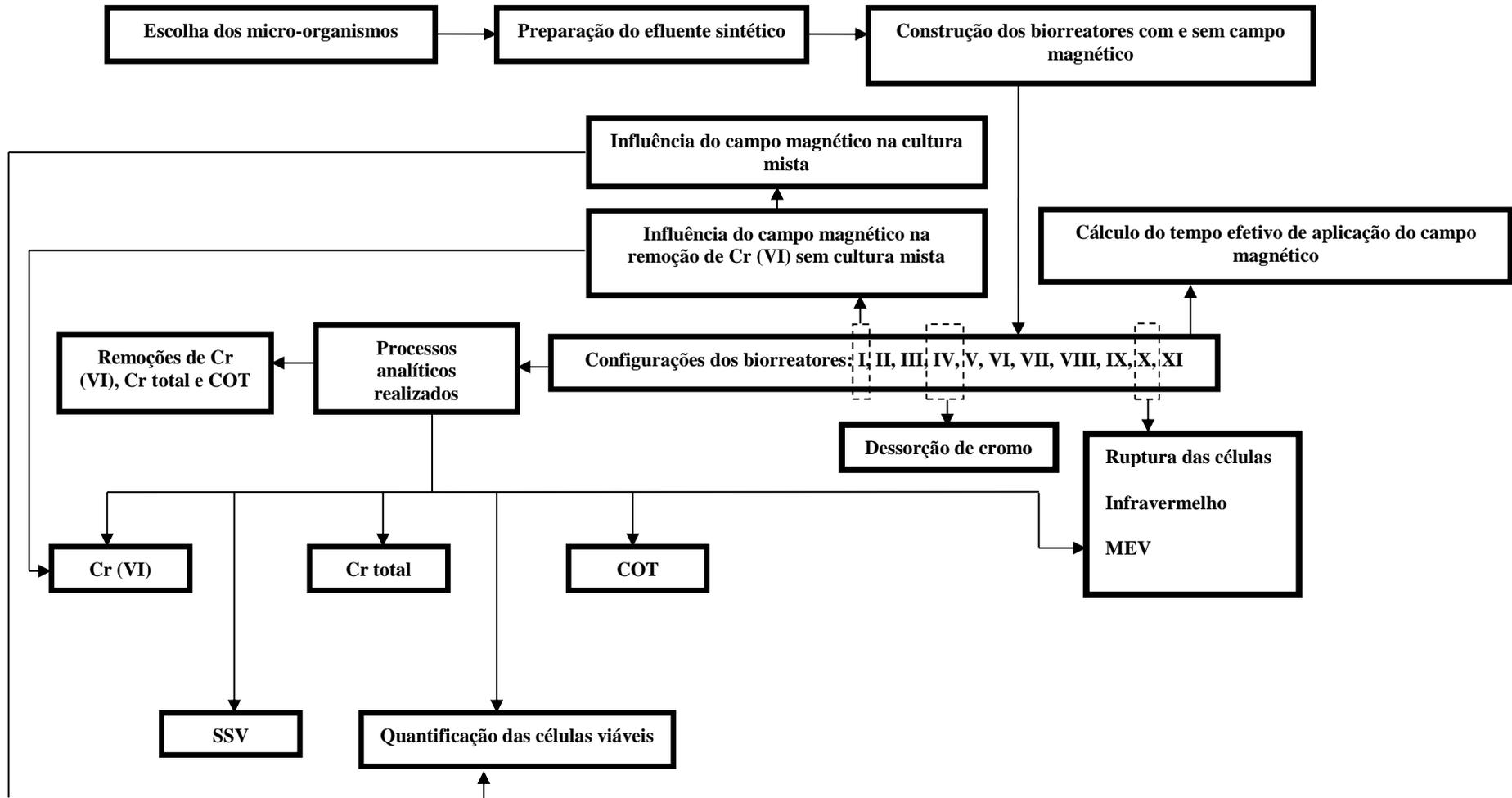


Figura 3.1 – Etapas do trabalho realizado.

A concentração inicial do inóculo foi estabelecida em $3,5 \pm 0,2$ g/L no teste preliminar devido aos resultados encontrados por Moura et al. (2015). Em busca da remoção total do Cr (VI), a concentração inicial do inóculo passou para $5,0 \pm 0,5$ g/L nos demais testes que envolveram diferentes configurações de ímãs. As concentrações do inóculo foram determinadas pelo método APHA et al. (2005) dos Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) (item 3.10.5).

Um período de 24 h de recirculação do efluente sintético foi considerado a fim de avaliar o comportamento das remoções de Cr (VI), Cr total e COT, com os micro-organismos expostos aos efeitos do campo magnético em diferentes tempos. As amostras foram coletadas em intervalos regulares até o final dos experimentos (24 h) para não descaracterizá-los.

A intensidade do campo magnético do biorreator com ímãs foi medida com auxílio de um Gaussmeter modelo HT201. A frequência de 5 Hz foi escolhida para os experimentos, pois mostrou ser o melhor resultado para remoção de Cr (VI) e Cr Total em estudos realizados por Moura et al. (2015) e Terra (2014), onde os autores aplicaram campo eletromagnético na remoção de Cr (VI). No presente estudo, frequências de 2,5 Hz, 3 Hz e 10 Hz e apenas intensidade do campo magnético sem frequência foram testadas nos experimentos para comparação da eficiência de remoção do cromo em relação à frequência de 5 Hz. Os cálculos das vazões correspondentes a cada frequência de campo magnético foram realizados conforme o item 3.7.1.

A Tabela 3.1 apresenta as variáveis utilizadas em cada configuração realizada. Estas configurações permitiram a escolha do biorreator com aplicação de campo magnético mais eficiente na remoção de Cr (VI).

O efluente sintético tratado ao final dos experimentos foi centrifugado a 4.000 rpm por 10 min em centrífuga da marca Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16, e as células microbianas ressuspensas em meio de cultura novo sem cromo, para novos experimentos. O sobrenadante, resultante da centrifugação, foi armazenado para posterior tratamento com precipitação química e descarte.

Tabela 3.1 – Variáveis utilizadas nas configurações dos biorreatores.

Configuração	L (cm)	D (cm)	VR (mL)	TI (mm)	ICM (mT)	Flu (Wb/mm ²)	F (Hz)	Q (cm ³ /s)	TE (h)	TCM (h)	CI (g/L)	VES (mL)	CCr (VI) (mg/L)
I- 6 grupos de 20 ímãs	90	2	282,7	10 x 4 x 2	16,2	0,65	5 e 2,5	28,3 e 14,1	24	7 h e 32 min	3,5 ± 0,2	600	100
II- 170 ímãs	200	1	157,1	10 x 4 x 2	25	1,0	3 e 5 e 10	3,9 e 7,1 e 14,9	9	4 h e 17 min	5,0 ± 0,5	280	100
III- 600 ímãs	630	1	494,8	10 x 10 x 2	90	9,0	5	7,1	24	18 h e 48 min	5,0 ± 0,5	600	100
IV- 600 ímãs sem espaço	330	1	259,2	10 x 10 x 2	85,4	8,5	-	7,1	24	14 h e 8 min	5,0 ± 0,5	400	100
V- 40 ímãs	70	1	55,0	10 x 10 x 4	174	17,4	5	7,1	24	3 h e 46 min	5,0 ± 0,5	200	100
VI- 40 ímãs circulares agrupados em pares	90	1	70,7	DI: 14 DE: 19 Largura: 10	15,4	8,0	5	7,1	24	3 h e 46 min	5,0 ± 0,5	200	100
VII- 40 ímãs circulares	90	1	70,7	DI: 14 DE: 19 Largura: 5	15,9	8,2	5	7,5	24	3 h e 46 min	5,0 ± 0,5	200	100
VIII- 40 ímãs circulares sem espaço	80	1	62,8	DI: 14 DE: 19 Largura: 5	15,1	7,8	-	7,5	24	1 h e 53 min	5,0 ± 0,5	200	100
IX- 40 ímãs circulares com recirculação externa	44	2	138,2	DI: 14 DE: 19 Largura: 5	57,8	29,9	5	7,5	24	6 h e 18 min	5,0 ± 0,5	500	100
X- 40 ímãs circulares com recirculação interna e externa	44	3	172,8	DI: 14 DE: 19 Largura: 5	15,9 e 57,8	8,2 e 29,9	5	7,5	24	7 h e 48 min	5,0 ± 0,5	500	100
XI- 1 ímã circular	-	-	-	DI: 20 DE: 30 Largura: 10	250	392,5	-	-	24	24	5,0 ± 0,5	500	100

L = comprimento do biorreator; D = diâmetro do biorreator; VR = volume do biorreator; TI = tamanho do ímã; ICM = intensidade do campo magnético; Flu = fluxo magnético; F = frequência; Q = vazão; TE = tempo do experimento; TCM = tempo de campo magnético; CI = concentração do inóculo; VES = volume de efluente sintético; CCr(VI) = concentração de Cr (VI) inicial; DI = diâmetro interno; DE = diâmetro externo.

3.5.1. Biorreatores: Configuração I – Teste preliminar

Os testes preliminares para quantificação da remoção de Cr (VI), Cr total e COT foram realizados nesta configuração, permitindo estabelecer as melhores condições de processo para as demais configurações.

Os biorreatores tubulares foram construídos em acrílico. Um dos biorreatores possuía 6 grupos de 20 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm, dispostos verticalmente e distanciados de 1 cm ao longo da parede do tubo. O outro biorreator não possuía ímãs, ficando livre da influência de campo magnético (Figura 3.2).

O volume de efluente sintético bombeado em cada um dos biorreatores foi de 600 mL.

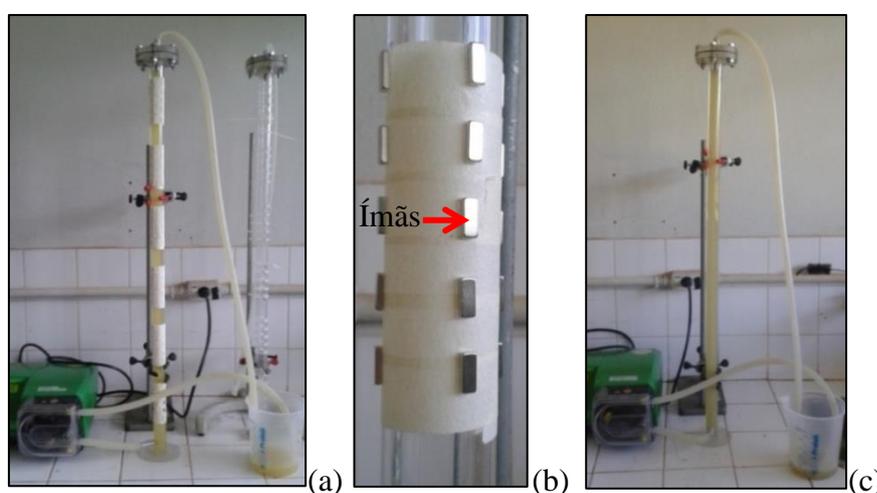


Figura 3.2 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com ímãs, (b) detalhe de cada grupo de ímãs do biorreator, (c) biorreator sem ímãs.

Nestes biorreatores foram aplicadas frequências de campo magnético de 2,5 Hz e 5 Hz. Para garantir uma frequência de 5 Hz, os dois biorreatores operaram com vazão de 28,3 cm³/s. E para uma frequência de 2,5 Hz, eles operaram com vazão de 14,15 cm³/s (cálculo da relação frequência e vazão, item 3.7.1).

3.5.2. Influência do campo magnético na remoção de Cr (VI) do efluente sintético sem a presença da cultura mista

Como sub-hipótese, o campo magnético pode influenciar a remoção do Cr (VI) mesmo na ausência de micro-organismos. Para avaliar a influência do campo magnético nos íons de Cr (VI),

o primeiro teste ocorreu sem a presença da cultura mista no efluente sintético. O efluente sintético recirculou por 8 h nos biorreatores com e sem campo magnético. Estas condições foram correspondentes à configuração I (Tabela 3.1). As concentrações de Cr (VI) foram quantificadas.

3.5.3. Influência do campo magnético sobre a cultura mista

A influência do campo magnético foi testada sobre a cultura mista sem a presença de íons de Cr (VI) no efluente sintético. A recirculação do efluente também ocorreu por 8 h nos biorreatores correspondentes à configuração I. A contagem do número de colônias em placas foi realizada para verificação da influência do campo magnético na cultura mista.

3.5.4. Biorreatores: Configuração II

Os testes foram realizados nesta configuração a fim de verificar se a redução do diâmetro do biorreator alteraria a intensidade do campo magnético e a disposição das linhas de campo dos ímãs de tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm, em seu interior, tendo como consequência uma maior remoção de cromo do efluente sintético. O tempo de recirculação do efluente sintético foi medido até a amostra apresentar remoção de aproximadamente 100%.

Para geração de campo magnético foi construído um biorreator tubular com mangueira atóxica de 200 cm, com 170 ímãs de neodímio, de tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm, distanciados de 1 cm ao longo de suas paredes (Figura 3.3.a). O segundo biorreator foi construído sem ímãs (Figura 3.3.b). Cada biorreator trabalhou com 280 mL de efluente sintético.

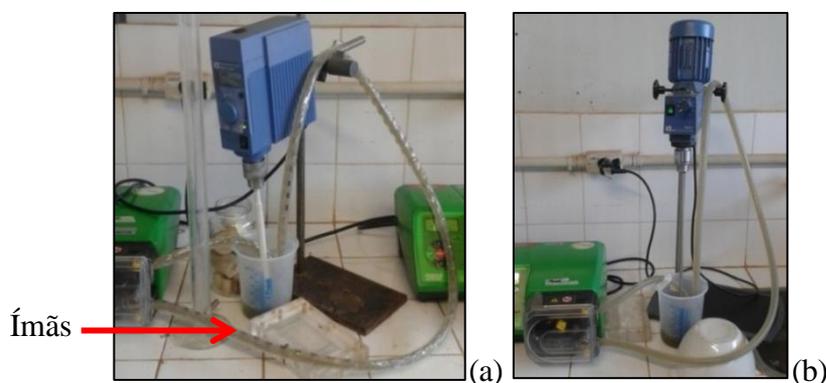


Figura 3.3 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 170 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.

As frequências de campo magnético escolhidas para esta configuração de biorreatores foram 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz. Para que o biorreator com ímãs operasse nestas frequências, as vazões foram de 3,93 cm³/s, 7,07 cm³/s e 14,92 cm³/s (item 3.7.1), respectivamente. O teste com biorreator sem ímãs operou nas mesmas vazões.

3.5.5. Biorreatores: Configuração III

A fim de verificar se uma maior quantidade de ímãs, de maior tamanho e maior intensidade de campo que os ímãs utilizados na configuração II, proporciona maior remoção de cromo e COT, nesta configuração a geração do campo magnético ficou por conta de 600 ímãs de neodímio, de tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm, distanciados de 1 cm e fixados na parede de um biorreator tubular construído com mangueira atóxica de 630 cm (Figura 3.4.a). O segundo biorreator não continha ímãs (Figura 3.4.b). O volume de efluente sintético empregado foi de 600 mL em cada biorreator.

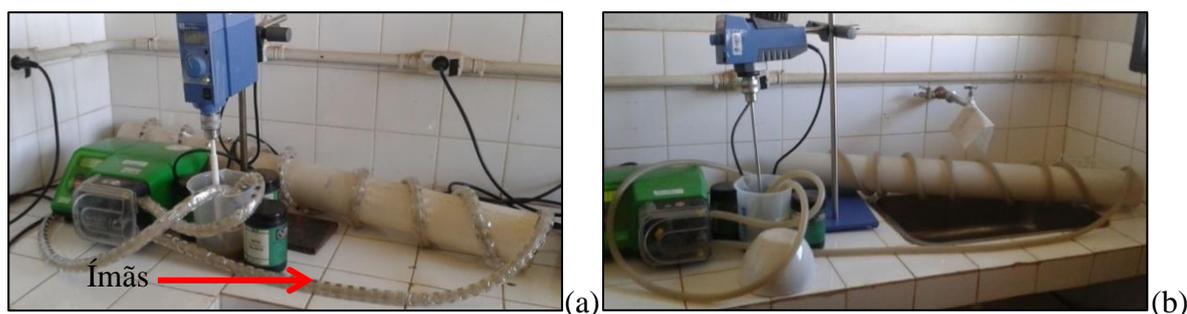


Figura 3.4 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 600 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.

Nesta configuração a vazão de 7,07 cm³/s permitiu que o biorreator operasse na frequência de campo magnético de 5 Hz.

3.5.6. Biorreatores: Configuração IV

Com a finalidade de avaliar apenas a intensidade do campo magnético na remoção do cromo e COT, nesta configuração 600 ímãs de neodímio, de tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm, foram fixados, sem espaçamento, na parede do biorreator tubular construído com

mangueira atóxica de 330 cm (Figura 3.5.a). O segundo biorreator foi construído sem ímãs (Figura 3.5.b). Em cada biorreator ocorreu a recirculação de 400 mL de efluente sintético.

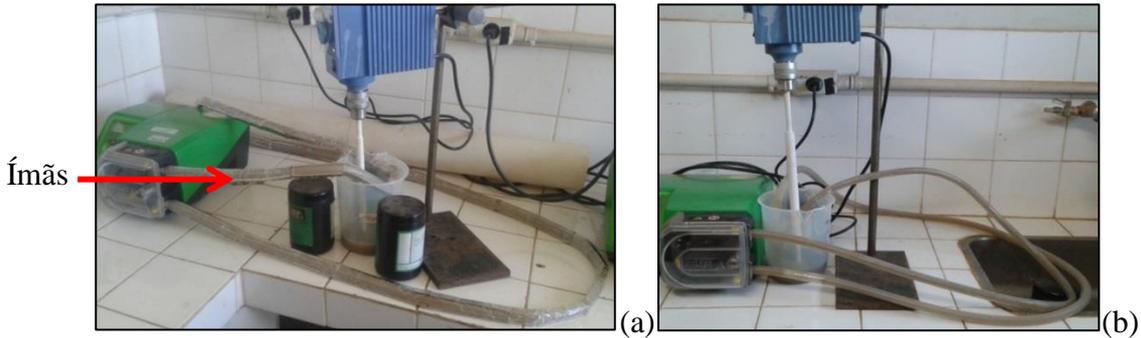


Figura 3.5 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 600 ímãs sem espaçamento, (b) biorreator sem ímãs.

Não foi avaliada a influência da frequência de campo magnético, apenas a influência da intensidade do campo magnético. A vazão de $7,07 \text{ cm}^3/\text{s}$ foi mantida a mesma da Configuração III a fim de comparação da eficiência da presença e ausência de frequência de campo magnético de 5 Hz.

3.5.7. Biorreatores: Configuração V

Nesta configuração procurou-se avaliar a remoção do cromo e COT reduzindo o número de ímãs e aumentando a intensidade de campo magnético, com 40 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 10 mm x 4 mm, buscando-se, assim, uma economia no gasto com os ímãs. Os biorreatores tubulares foram construídos com mangueira atóxica de 70 cm, e os ímãs distanciados de 1 cm ao longo de suas paredes foram os responsáveis pela geração do campo magnético (Figura 3.6.a). O segundo biorreator não continha ímãs (Figura 3.6.b). Nos biorreatores o volume de efluente sintético empregado foi de 200 mL.

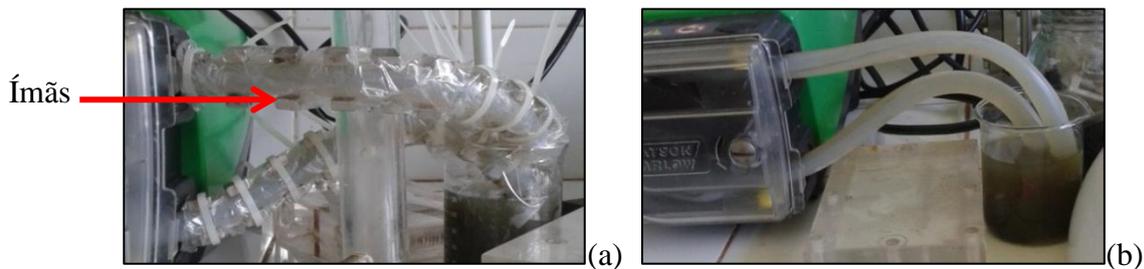


Figura 3.6 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 1 grupo de 40 ímãs, (b) biorreator sem ímãs.

Para garantir uma frequência de 5 Hz, os dois biorreatores operaram com vazão de $7,07 \text{ cm}^3/\text{s}$.

3.5.8. Biorreatores: Configuração VI

A fim de verificar o comportamento dos ímãs circulares quanto às linhas de campo magnético e intensidade de campo, nesta configuração o biorreator foi construído com mangueira atóxica de 90 cm, com 40 ímãs de neodímio de 14 mm de diâmetro interno, 19 mm de diâmetro externo e 5 mm de largura agrupados em pares (de modo a terem largura de 1 cm) e distanciados de 1 cm no tubo (Figura 3.7.a). O segundo biorreator foi construído sem ímãs (Figura 3.7.b). O volume de efluente sintético bombeado em cada biorreator foi de 200 mL.

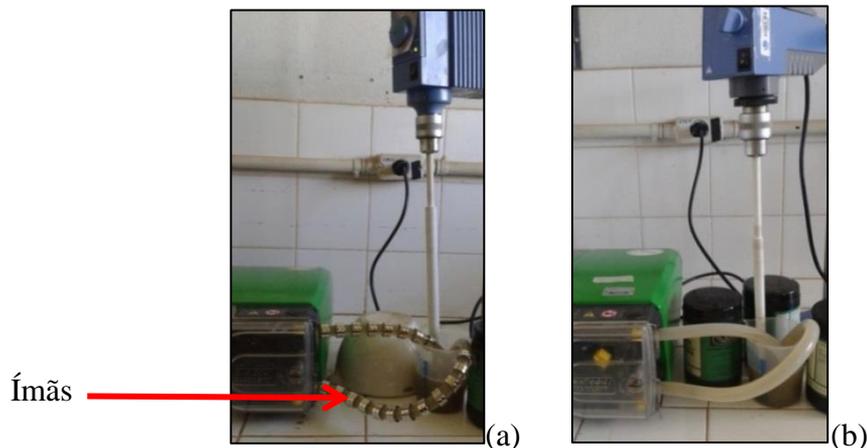


Figura 3.7 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares em pares, (b) biorreator sem ímãs.

A frequência de 5 Hz também foi escolhida para esta configuração devido aos resultados obtidos nas configurações anteriores. Para que o biorreator com ímãs operasse nesta frequência, a vazão utilizada foi de $7,07 \text{ cm}^3/\text{s}$. Vale salientar que o biorreator sem ímãs operou na mesma vazão.

3.5.9. Biorreatores: Configuração VII

Nesta configuração foi avaliada a influência no espaçamento entre os ímãs, reduzido de 1 cm (configuração VI) para 5 mm. A Figura 3.8 apresenta o biorreator construído para

geração de campo magnético bem como o biorreator sem campo. Os biorreatores foram confeccionados com mangueira atóxica de 90 cm. Quarenta ímãs circulares de neodímio, de 14 mm de diâmetro interno, 19 mm de diâmetro externo e 5 mm de largura, foram distanciados de 5 mm na parede do tubo. Em cada biorreator o volume de efluente sintético bombeado correspondeu a 200 mL.

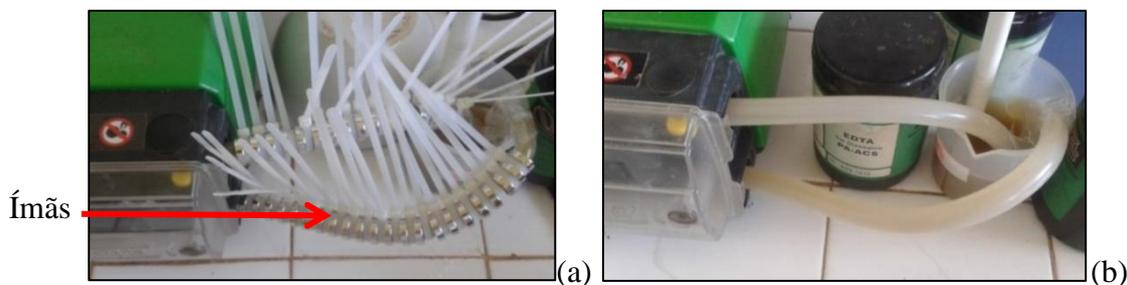


Figura 3.8 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) biorreator com 40 ímãs circulares, (b) biorreator sem ímãs.

Para esta configuração a frequência de 5 Hz foi estabelecida. A vazão de $7,46 \text{ cm}^3/\text{s}$ garantiu que o biorreator com ímãs operasse nesta frequência. O biorreator sem ímãs operou na mesma vazão.

3.5.10. Biorreatores: Configuração VIII

Nesta configuração não foi avaliada a influência da frequência de campo magnético na remoção de cromo e COT pelos micro-organismos, apenas a influência da intensidade do campo magnético pelos ímãs circulares.

O biorreator foi construído com 40 ímãs circulares de neodímio, de 14 mm de diâmetro interno, 19 mm de diâmetro externo e 5 mm de largura, para geração de campo magnético. Os ímãs foram dispostos na parede tubular sem espaçamento entre eles (Figura 3.9.a). Um segundo biorreator foi construído sem ímãs (Figura 3.9.b). Ambos biorreatores foram confeccionados com mangueira atóxica de 80 cm. O volume de efluente sintético bombeado correspondeu a 200 mL em cada biorreator.

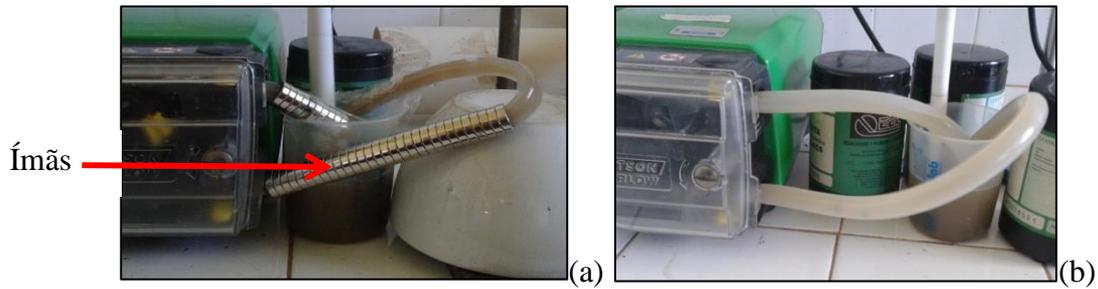


Figura 3.9 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares sem espaçamento entre eles, (b) biorreator sem ímãs.

A vazão utilizada foi a mesma empregada na configuração VII, $7,46 \text{ cm}^3/\text{s}$. O biorreator sem ímãs operou na mesma vazão.

3.5.11. Biorreatores: Configuração IX

Com a finalidade de avaliar a influência da intensidade do campo magnético da parte externa dos ímãs circulares (intensidade de campo maior que o interior do ímã) na remoção do cromo e COT, o biorreator com campo magnético foi confeccionado com duas mangueiras atóxicas de 44 cm cada, para que o efluente sintético circulasse no exterior dos ímãs. Os 40 ímãs de neodímio, de 14 mm de diâmetro interno, 19 mm de diâmetro externo e 5 mm de largura, foram distanciados de 5 mm na parede do tubo de 1 cm de diâmetro e inseridos em um outro tubo de diâmetro 3 cm (Figuras 3.10.a e 3.10.b). O segundo biorreator sem ímãs foi construído (Figura 3.10.c). O volume de efluente empregado em cada biorreator foi de 500 mL.

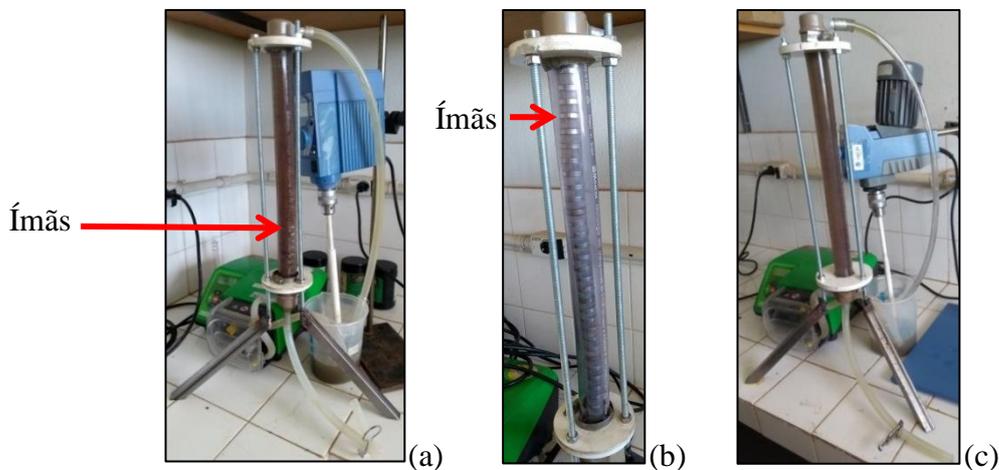


Figura 3.10 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares com recirculação externa, (b) detalhe dos ímãs, (c) biorreator sem ímãs.

A vazão de $7,46 \text{ cm}^3/\text{s}$ garantiu que o biorreator operasse na frequência de 5 Hz.

3.5.12. Biorreatores: Configuração X

Nesta configuração o biorreator com campo magnético foi confeccionado para que o efluente sintético ora circule no exterior dos ímãs, ora no interior e exterior do ímãs, permitindo, assim, alcançar uma intensidade maior de campo magnético em cada experimento realizado. Os 40 ímãs de neodímio, de 14 mm de diâmetro interno, 19 mm de diâmetro externo e 5 mm de largura, foram distanciados de 5 mm na parede do tubo de 1 cm de diâmetro e inseridos em um outro tubo de diâmetro 3 cm (Figura 3.11.a). Um segundo biorreator sem ímãs foi construído, ambos com mangueira atóxica (Figura 3.11.b). Em cada biorreator o volume de efluente empregado foi de 500 mL.

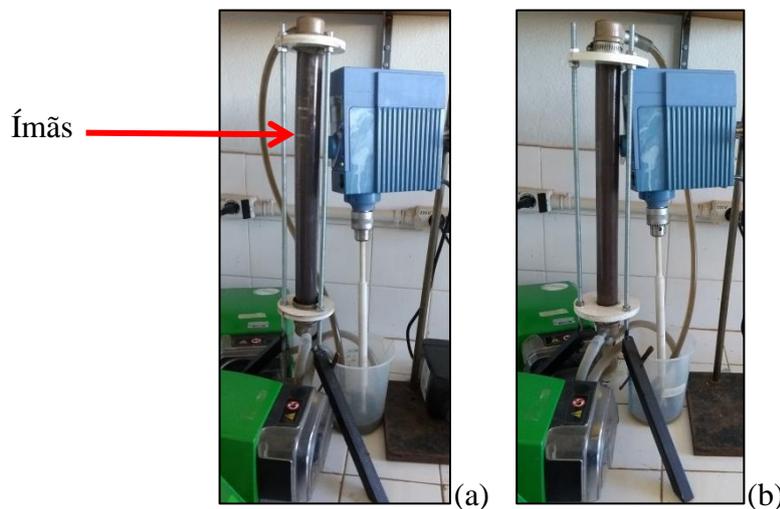


Figura 3.11 – Biorreatores com e sem campo magnético, (a) Biorreator com 40 ímãs circulares com recirculação interna e externa, (b) biorreator sem ímãs.

A vazão de $7,46 \text{ cm}^3/\text{s}$ foi mantida nos biorreatores com ímãs circulares para garantir que o biorreator operasse na frequência de 5 Hz.

3.5.13. Biorreatores: Configuração XI

A fim de verificar a influência do campo magnético gerado por um ímã circular, sem recirculação do efluente sintético pelo biorreator, foi utilizado um ímã circular de neodímio, de

diâmetro interno 2 cm, diâmetro externo 3 cm e largura 1 cm (Figura 3.12). O segundo biorreator não continha ímã. O volume de efluente empregado em cada biorreator foi de 500 mL, operando como biorreator de mistura em modo batelada.

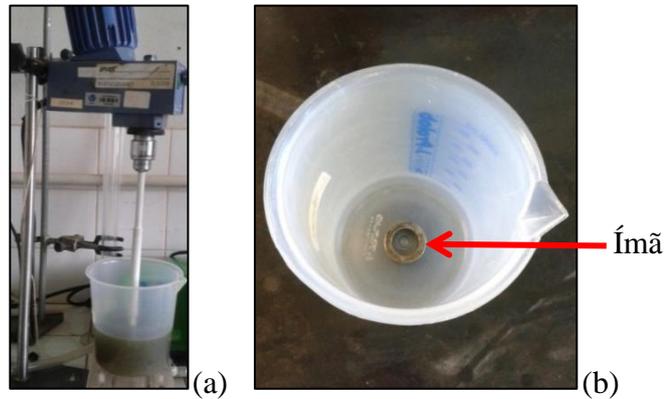


Figura 3.12 – (a) Biorreator com ímã circular, (b) detalhe do ímã circular.

3.6. Repetições dos experimentos para estudo da confiabilidade dos resultados obtidos

Para garantir a confiabilidade dos resultados para cada configuração de biorreatores, foram realizadas repetições dos experimentos em triplicata.

3.7. Cálculo das condições de processo estudadas

A relação entre a frequência de campo magnético e a vazão da bomba, bem como o tempo efetivo de aplicação de campo magnético nos biorreatores foram calculados.

3.7.1. Cálculo da vazão da bomba pela frequência de campo magnético

A vazão utilizada nos biorreatores, para que o campo magnético estivesse na frequência desejada, foi calculada pela Equação 1, considerando que cada 1 cm do ímã correspondeu a 1 Hz.

$$Q \cdot \frac{1}{A} = v \quad (1)$$

Sendo:

Q = vazão da bomba (cm^3/s)

A = área (cm^2)

v = velocidade (cm/s)

A velocidade foi calculada considerando a distância entre os ímãs em um ciclo de 1 s (Figura 3.13).

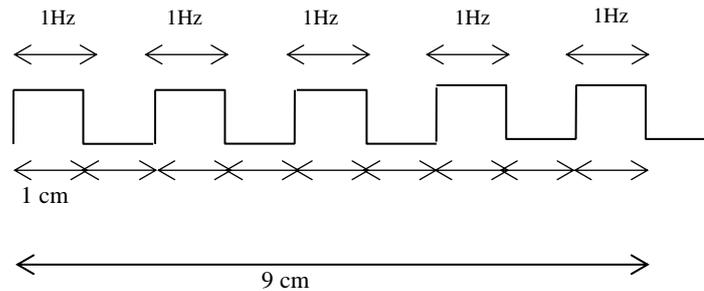


Figura 3.13 – Esquema simplificado da disposição dos ímãs, distância entre eles e frequência de campo magnético para frequência de 5 Hz.

3.7.2. Cálculo do tempo de aplicação de campo magnético

Em todas as configurações escolhidas dos biorreatores, o volume total de efluente tratado não ficou exposto ao campo magnético, fazendo com que o tempo de exposição ao campo não coincidissem com o tempo de recirculação do efluente sintético.

Para determinar o tempo real de aplicação do campo sob a cultura mista do efluente tratado, calculou-se o tempo de residência do biorreator (τ_r) sob o qual foi aplicado campo magnético (Equação 2). Em seguida o número de vezes que o efluente sintético percorreu o volume do biorreator sob a ação do campo e por fim o tempo real de aplicação do campo (t) (Equação 3).

$$\tau_r = \frac{V_{RC}}{Q} \quad (2)$$

Sendo:

τ_r = tempo de residência do efluente exposto ao campo (s)

V_{RC} = volume do reator exposto ao campo magnético (mL)

Q = vazão da bomba (mL/s)

$$t = \tau_r \cdot n \quad (3)$$

Sendo:

t = tempo real de aplicação do campo sob a cultura mista do efluente tratado (s)

n = número de vezes que o efluente percorreu o volume do reator sob ação do campo

3.7.3. Cálculo do fluxo magnético

O fluxo magnético foi calculado por ímã, considerando a área paralela em cada ponto do biorreator. Considerou-se que o líquido sempre entra paralelo na área que define a ação do ímã. O fluxo magnético foi calculado pela Equação 4.

$$\Phi = B \cdot A \cdot \cos \theta \quad (4)$$

Sendo:

Φ = fluxo magnético (Wb/mm²)

B = intensidade de campo magnético (T)

A = área (mm²)

θ = ângulo

3.8. Linhas de campo magnético

As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs de neodímio foram identificadas utilizando limalha de ferro. As limalhas de ferro foram distribuídas sobre uma folha de papel branco sobre o ímã.

3.9. Dessorção do cromo

Com a finalidade de avaliar a dessorção do cromo em efluente sintético novo sem cromo (meio de cultura e micro-organismos), visto que a dessorção confirma a melhor retenção/remoção

do cromo, ao final dos experimentos de remoção do cromo e COT, o efluente sintético tratado foi centrifugado a 4.000 rpm em centrífuga (marca Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16) durante 10 min e o sobrenadante tratado com precipitação química e descartado.

A biomassa com a cultura mista, correspondendo a $5,0 \text{ g/L} \pm 0,5$, que conseguiu tratar o efluente sintético no biorreator com campo magnético com aproximadamente 100% de remoção do Cr (VI), foi colocada em 400 mL de meio de cultura novo e transportada para o biorreator com campo magnético com agitação por um período de 120 h. O mesmo ocorreu com a biomassa que tratou o efluente sintético no biorreator sem campo magnético, sendo a biomassa transportada para o biorreator sem campo com agitação. A mesma concentração de biomassa, que passou pelos biorreatores para remoção do cromo, foi colocada em erlenmeyer sem agitação com 400 mL de meio de cultura novo por um período de 120 h. O período de 120 h foi escolhido para o acompanhamento e monitoramento do processo de dessorção do cromo no meio de cultura novo. O meio de cultura foi preparado com os reagentes descritos no item 3.3.

Os experimentos de dessorção do cromo foram realizados após avaliação das remoções de cromo e COT nos biorreatores que utilizaram ímãs de neodímio nas primeiras cinco configurações (itens 3.5.1, 3.5.4, 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7). Os biorreatores da configuração IV apresentaram maiores remoções de Cr total e COT no período analisado e foram os escolhidos para a realização do experimento de dessorção do cromo.

Os seguintes experimentos de dessorção do cromo foram feitos:

- A. Biorreator com campo magnético e sem troca de meio de cultura;
- B. Biorreator sem campo magnético e sem troca de meio de cultura;
- C. Erlenmeyer sem troca de meio de cultura;
- D. Biorreator com campo magnético e sem troca de meio de cultura em pH 4;
- E. Biorreator sem campo magnético e sem troca de meio de cultura em pH 4;
- F. Erlenmeyer sem troca de meio de cultura em pH 4;

O pH 4 foi escolhido para avaliar a dessorção do cromo no efluente sintético novo, visto que esta faixa de pH ajuda a manter o Cr (III) no efluente e evita a sua precipitação. As amostras foram retiradas com 24, 48, 72, 96 e 120 h de permanência do efluente sintético sem cromo nos biorreatores e no erlenmeyer dos experimentos de A a C. Nos experimentos de D a F com pH 4, as amostras foram retiradas com 24, 48 e 72 h de permanência do efluente sintético sem cromo nos biorreatores e no erlenmeyer. A correção do pH 4 foi realizada após retirada de cada amostra para análise, garantindo-se, assim, que o pH permanecesse em 4.

Para avaliação da dessorção do Cr (VI) foi utilizado o método colorimétrico descrito por APHA (2005). Para o Cr total foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica em chama, marca Shimadzu e para o COT o aparelho analisador Total Organic Carbon Analyzer TOC-L CPH/CPN da Shimadzu (itens 3.10.1, 3.10.2 e 3.10.3). Para garantir a confiabilidade dos resultados, os experimentos foram realizados em duplicata.

O pH do meio foi monitorado a cada amostra coletada para acompanhamento do comportamento da cultura mista em relação à dessorção do cromo.

3.10. Processos Analíticos

Durante o período de recirculação do efluente, amostras foram coletadas e todas quantificadas quanto à concentração de cromo hexavalente (Cr (VI)), cromo total (Cr total) e carbono orgânico total (COT).

A amostra coletada foi de 10 mL e todas centrifugadas a 10.000 rpm por 10 min em centrífuga (marca Hitachi, modelo CF15RXII) e filtradas com filtro de seringa de tamanho de poro 0,22 µm, da marca Kasvi.

3.10.1. Cromo hexavalente

A concentração de Cr (VI) foi determinada pelo método colorimétrico com difenilcarbazida de APHA et al. (2005) e empregado o espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, cuja leitura de absorbância ocorreu a 540 nm. Neste método, o Cr (VI) reage com a difenilcarbazida e produz uma tonalidade rosa. A curva de calibração, na qual a faixa de concentração incidu de 0,1 a 0,9 µg/mL, encontra-se no Apêndice A.

3.10.2. Cromo total

A concentração de Cr total foi definida pelo espectrofotômetro de absorção atômica em chama da marca Shimadzu, modelo AA-7000, utilizando curva de calibração com padrões de concentrações conhecidos, na faixa de 1 a 100 mg/L.

3.10.3. Carbono Orgânico Total

A concentração do COT foi determinada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, utilizando curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas e empregando o aparelho analisador Total Organic Carbon Analyzer TOC-L CPH/CPN da Shimadzu.

As condições operacionais do aparelho TOC-L foram: pressão do gás entre 230-250 kPa; temperatura do forno em 720°C; 3 injeções da amostra.

3.10.4. Remoções de Cr (VI), Cr total e COT

As remoções de Cr (VI) (item 3.10.1), Cr total (item 3.10.2) e COT (item 3.10.3) foram quantificadas de acordo com as Equações 5 e 6.

$$\%Cr = \left[\left(\frac{Conc.inicial - Conc.final}{Conc.inicial} \right) \times 100 \right] \quad (5)$$

$$\%COT = \left[\left(\frac{Conc.inicial - Conc.final}{Conc.inicial} \right) \times 100 \right] \quad (6)$$

Sendo:

% Cr = Porcentagem de remoção de cromo

% COT = Porcentagem de remoção de carbono orgânico total

Conc. inicial = Concentração inicial mg/L (início do experimento)

Conc. final = Concentração final mg/L (final do experimento)

3.10.5. Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)

A análise dos sólidos em suspensão fixos e voláteis foi utilizada para determinar as concentrações inicial e final do inóculo. Este método é descrito por APHA et al. (2005) e consistiu em calcinar as amostras sólidas a 550 °C em mufla da marca Quimis.

Conhecendo-se as massas do cadinho vazio e do cadinho com inóculo após secagem na estufa, calculou-se os Sólidos em Suspensão Totais (SST) pela Equação 7.

$$SST\left(\frac{g}{L}\right) = \frac{(Massa_1 - Massa_0).1000}{Volumedaamostra} \quad (7)$$

Sendo:

SST = Sólidos em suspensão totais (g/L).

Massa₀ = massa do cadinho vazio (g)

Massa₁ = massa do cadinho com inóculo seco (g)

Volume da amostra (30 mL)

Em seguida o cadinho com o inóculo seco foi calcinado em mufla, calculando-se os Sólidos em Suspensão Fixos (SSF) pela Equação 8.

$$SSF\left(\frac{g}{L}\right) = \frac{(Massa_2 - Massa_0).1000}{Volumedaamostra} \quad (8)$$

Sendo:

SSF = Sólidos em suspensão fixos (g/L)

Massa₀ = massa do cadinho vazio (g)

Massa₂ = massa do cadinho com inóculo calcinado (g)

Volume da amostra (30 mL)

Após os cálculos de SST e SSF, os Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) foram calculados pela Equação 9.

$$SSV\left(\frac{g}{L}\right) = SST - SSF \quad (9)$$

Sendo:

SST = Sólidos em suspensão totais (g/L)

SSF = Sólidos em suspensão fixos (g/L)

SSV = Sólidos em suspensão voláteis (g/L)

3.10.6. Quantificação das células viáveis

A contagem de células viáveis em placas de Petri permitiu verificar a resistência dos micro-organismos quanto à presença do campo magnético. Para isso, o método de semeadura em profundidade de Madigan et al. (2004) foi empregado. Várias diluições das amostras (10^0 a 10^{12}) foram realizadas e as placas, em triplicata, incubadas por 48 h a $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

3.10.7. Ruptura de células

A quantidade de cromo total contida nas células microbianas utilizadas nos biorreatores foi conseguida por meio da ruptura de células com o uso de ultrassom. O efluente sintético tratado ao final dos experimentos dos biorreatores com campo magnético e sem campo da configuração X, ou seja, sem a presença de Cr (VI) solúvel, foi centrifugado a 4.000 rpm por 10 min em centrífuga (marca Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16) e as células microbianas ressuspensas em água destilada, com duas lavagens, para seguirem para o ultrassom (marca Ultrasonic Processor, modelo CV334), onde ocorreu a ruptura das células. O tempo de ruptura consistiu de 30 min, com pulso 1/1 (um segundo aplicado e um segundo parado) e amplitude de 40%, e o tempo total de processo de 1 hora. Estas condições foram adotadas de testes preliminares.

Posteriormente, as células em meio líquido foram centrifugadas a 10.000 rpm por 10 min em centrífuga (marca Hitachi, modelo CF15RXII) e o sobrenadante, contendo íons de Cr, foi filtrado em filtro de seringa de 0,22 μm , da marca Kasvi, para análise do Cr total em espectrofotômetro de absorção atômica em chama, marca Shimadzu.

3.10.8 Espectroscopia de Infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada para verificação da presença de íons de Cr (III) na biomassa contida no efluente sintético tratado ao final dos experimentos nos biorreatores com campo magnético e sem campo na configuração X.

Ao final dos experimentos o efluente sintético tratado foi centrifugado a 10.000 rpm durante 10 min em centrífuga (marca Hitachi, modelo CF15RXII) e a biomassa resultante foi

seca em estufa a 100 °C e analisada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em equipamento da marca PerkinElmer. Os acessórios para espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) permitiram a inserção das amostras para análise. A amostra sólida foi posicionada em cima de um cristal opticamente denso e pressionada para o máximo contato.

Amostras puras de $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$ foram analisadas para comparação com as amostras retiradas dos experimentos com os biorreatores.

3.10.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para análise dos efeitos do campo magnético e do cromo na morfologia dos micro-organismos. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca ZEISS foi utilizado para a captura das imagens dos micro-organismos.

As amostras analisadas corresponderam aos micro-organismos sem cromo e sem campo magnético; com cromo e com campo magnético ao final do experimento com o biorreator; e com cromo e sem campo magnético ao final do experimento com o biorreator.

Para a análise as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm durante 10 min em centrífuga (marca Hitachi, modelo CF15RXII) de modo a separar a biomassa com a cultura mista do sobrenadante. As amostras com a biomassa foram preparadas segundo o método Karnovsky modificado (KARNOVSKY, 1965). O fixador Karnovsky modificado foi preparado com glutaraldeído 2,5%, paraformaldeído 2,5%, tampão fosfato de sódio 0,05 M, pH 7,2, e $CaCl_2$ 0,001 M. A amostra e o fixador foram colocados em tubo Eppendorff de 1,5 ml e a fixação ocorreu na geladeira por no mínimo 1 h. Após a fixação ocorreu a etapa de desidratação. A desidratação das amostras consistiu no preparo de soluções de concentração crescente de acetona (30, 50, 70, 90 e 100%) permanecendo a amostra 10 min em cada uma. Na solução a 100% foi passada 3 vezes. Em seguida as amostras passaram pela secagem ao ponto crítico e, por fim, foram metalizadas com ouro, possibilitando a análise no MEV (método “padrão” utilizado no Núcleo de Apoio à Pesquisa em Microscopia Eletrônica Aplicada a Agricultura (NAP/MEPA) da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP/ESALQ).

As imagens obtidas pelo MEV foram analisadas com o *software* ImageJ, permitindo medir o tamanho dos micro-organismos presentes nas amostras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos experimentos realizados com os biorreatores, com e sem campo magnético, para remoção do cromo e carbono orgânico total de efluente sintético são apresentados neste capítulo, assim como as análises correspondentes e as discussões pertinentes a cada experimento.

4.1. Avaliação da remoção de Cr (VI) do efluente sintético sem a presença da cultura mista

O efluente sintético sem a presença da cultura mista após recircular pelos biorreatores durante 8 h, que correspondeu a um tempo de aplicação de campo de 2 h e 30 min, na frequência de 5 Hz, permaneceu com valores próximos da concentração inicial de Cr (VI) (100 mg/L) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Concentração final de Cr (VI) sem a presença da cultura mista.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Concentração de Cr (VI) (mg/L)	Concentração de Cr (VI) (mg/L)
0	100,4±0,9	100,4±0,9
2	100,1±0,1	100,3±0,3
6	100,5±0,3	100,2±0,1
8	99,9±0,2	99,7±0,4

Estes resultados mostram-se importantes e evidenciam, que o uso isolado do campo magnético não influencia diretamente a remoção do Cr (VI) do efluente sintético.

4.2. Avaliação da cultura mista após aplicação do campo magnético

Para avaliar o efeito do campo magnético no crescimento da cultura mista, o experimento foi realizado sem a presença de íons de Cr (VI) durante 8 h de processo, que correspondeu a um tempo de aplicação de campo de 2 h e 30 min.

A contagem de colônias, após o período de 48 h de incubação nas placas, não apresentou diferença significativa entre os biorreatores com e sem campo magnético quando o efluente estava sem íons de Cr (VI). Os micro-organismos mantiveram o crescimento na mesma ordem de grandeza de 10^{11} UFC/mL (Unidade de Formação de Colônias) (Tabela 4.2) devido à alta concentração inicial trabalhada.

Tabela 4.2 – Contagem do número de colônias após aplicação do campo magnético.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$14,0 \times 10^{11} \pm 2,0$	$13,0 \times 10^{11} \pm 1,2$
8	$10,0 \times 10^{11} \pm 2,1$	$10,0 \times 10^{11} \pm 1,9$

Ao analisar os resultados obtidos na Tabela 4.2 observa-se, que a aplicação do campo não ocasionou morte e nem crescimento celular, uma vez que a contagem nos experimentos realizados com e sem a aplicação do campo apresentaram mesma ordem de grandeza de células viáveis. Isto é importante para constatar que o campo magnético influencia as células dos micro-organismos na adsorção e/ou redução/remoção do cromo.

4.3. Biorreatores: Configuração I

Para a avaliação da remoção de cromo e COT com aplicação de campo magnético, os testes preliminares foram realizados com 6 grupos de 20 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm em biorreator tubular, com intensidade do campo magnético de 16,2 mT e fluxo magnético de $0,65 \text{ Wb/mm}^2$. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs podem ser observadas na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Ímãs de neodímio 10 mm x 4 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético no biorreator tubular.

Os valores das concentrações e remoções de Cr (VI), Cr total e COT para todos os experimentos realizados com os respectivos desvios encontram-se no Apêndice B.

Durante as 24 h de experimento, 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético, as concentrações de Cr (VI), Cr total e COT foram determinadas para as amostras coletadas nos experimentos com frequência de campo de 2,5 Hz e 5 Hz. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as concentrações de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para as frequências de 2,5 Hz e 5 Hz, respectivamente.

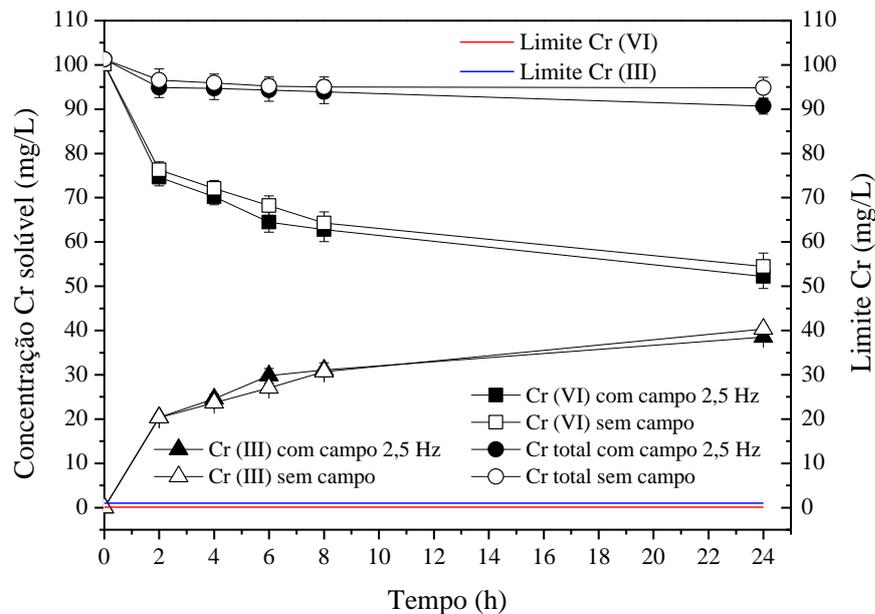


Figura 4.2 – Concentrações de Cr (VI) e Cr total e Cr (III) para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz e sem campo.

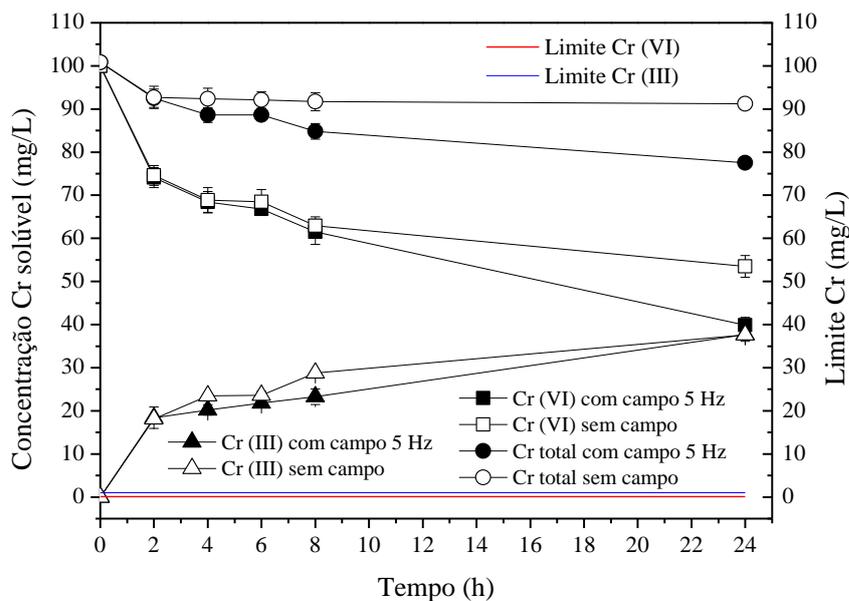


Figura 4.3 – Concentrações de Cr (VI) e Cr total e Cr (III) para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 5 Hz e sem campo.

Nota-se pela Figura 4.2, que a concentração final de Cr (VI) no biorreator com campo na frequência de 2,5 Hz, após 24 h, foi de $52,2 \pm 2,7$ mg/L e no biorreator sem campo foi de $54,5 \pm 3,0$ mg/L. A concentração final de Cr total no biorreator com campo foi $90,7 \pm 1,8$ mg/L e no biorreator sem campo $94,8 \pm 2,4$ mg/L. Observa-se na Figura 4.3, que no biorreator com campo na frequência de 5 Hz, após 24 h, a concentração final de Cr (VI) foi de $39,9 \pm 1,8$ mg/L e no biorreator sem campo $53,5 \pm 2,5$ mg/L. Já a concentração final de Cr total no biorreator com campo foi $77,5 \pm 1,0$ mg/L e no biorreator sem campo $91,2 \pm 1,1$ mg/L.

Para a frequência de 2,5 Hz, a taxa de remoção de Cr (VI) para 2 h de processo correspondeu a 12,8 mg/L.h para o biorreator com campo e 11,9 mg/L.h para o biorreator sem campo. Com 8 h de processo, a taxa de remoção de Cr (VI) foi de 4,7 mg/L.h e 4,5 mg/L.h para os biorreatores com e sem campo, respectivamente. Para a frequência de 5 Hz, a taxa de remoção do Cr (VI) para 2 h de processo correspondeu a 12,9 mg/L.h para o biorreator com campo e 12,7 mg/L.h para o biorreator sem campo. Para 8 h de processo a taxa de remoção do Cr (VI) foi 4,8 mg/L.h e 4,6 mg/L.h para os biorreatores com e sem campo, respectivamente.

As concentrações de COT ao final dos experimentos com campo magnético nas frequências de 2,5 Hz e 5 Hz podem ser observadas na Figura 4.4.

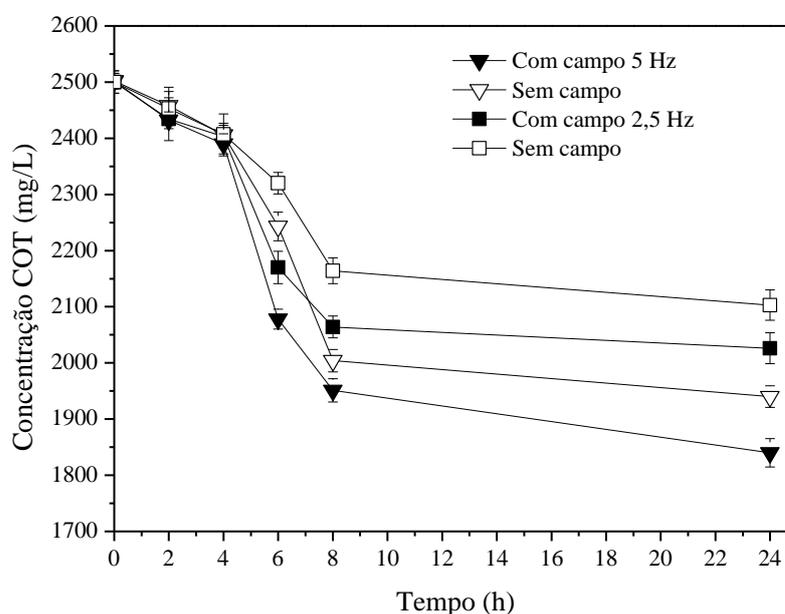


Figura 4.4 – Concentrações de COT para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.

Observa-se pela Figura 4.4, que a concentração final de COT no biorreator com campo na frequência de 2,5 Hz, em 24 h, foi de $2026 \pm 27,6$ mg/L e no biorreator sem campo foi de

$2103 \pm 27,1$ mg/L. Já a concentração final de COT no biorreator com campo na frequência de 5 Hz ficou em $1840 \pm 25,4$ mg/L e no biorreator sem campo $1940 \pm 19,0$ mg/L.

Estes resultados mostram menor concentração de cromo e COT no efluente sintético tratado ao final dos experimentos com o biorreator na frequência de 5 Hz. Ressalta-se, que cada frequência de campo magnético corresponde a uma vazão e um tempo de residência diferente, sendo necessário, portanto, o “teste do branco” com o biorreator sem campo magnético para os experimentos realizados em cada frequência (2,5 e 5 Hz).

A Figura 4.5 apresenta as remoções de Cr (VI) e COT para os experimentos com campo magnético nas frequências de 2,5 Hz e 5 Hz, com e sem aplicação do campo magnético.

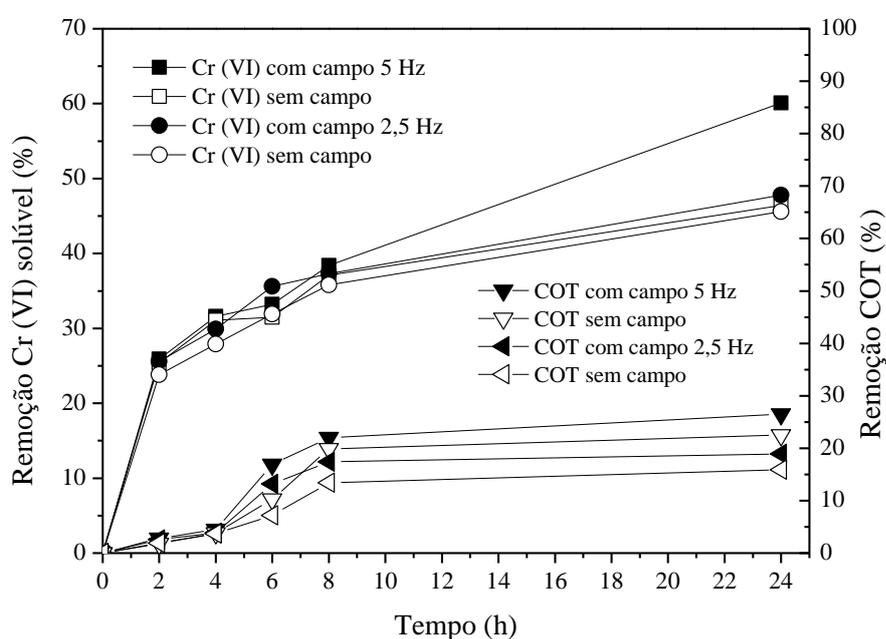


Figura 4.5 – Remoções de Cr (VI) e COT para 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.

Pode-se observar por meio da Figura 4.5, que no biorreator com a aplicação do campo magnético em 5 Hz houve uma maior remoção de Cr (VI), $60,1 \pm 1,8$ %. Este resultado sugere que a presença do campo altera o metabolismo dos micro-organismos auxiliando nos processos de biorredução e/ou biossorção de Cr (VI). Enquanto que no biorreator sem campo magnético a remoção de Cr (VI) foi de $46,4 \pm 2,4$ %. O aumento percentual com campo obtido foi de 29,5 %. Para a frequência de 2,5 Hz a remoção foi de $47,8 \pm 2,7$ % e $45,6 \pm 3,0$ % com e sem campo, respectivamente. A remoção de Cr (VI) com campo magnético foi 4,8 % superior que no experimento sem campo.

Para o biorreator na frequência de 5 Hz obteve-se $26,5 \pm 0,6$ % de remoção de COT, enquanto no biorreator sem campo a remoção foi de $22,5 \pm 0,6$ %. Na frequência de 2,5 Hz a remoção foi de $18,9 \pm 1,5$ % e $15,9 \pm 0,5$ % com e sem campo, respectivamente. O aumento percentual com campo obtido foi de 17,8 % e 18,9 % para as frequências de 5 e 2,5 Hz, respectivamente.

A remoções de Cr total são mostradas na Figura 4.6 para os experimentos com aplicação de campo magnético para as frequências de 2,5 Hz, 5 Hz e sem aplicação de campo magnético.

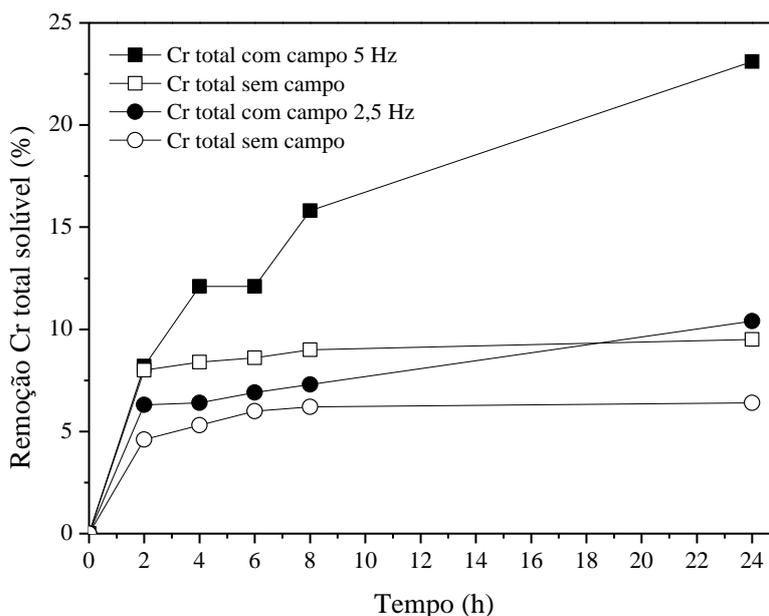


Figura 4.6 – Remoções de Cr total durante 24 h de recirculação de efluente sintético e 7 h e 32 min de aplicação de campo magnético em 2,5 Hz, 5 Hz e sem campo.

Verifica-se na Figura 4.6, que a remoção de Cr total foi melhor com a aplicação de campo magnético em comparação com o biorreator sem a aplicação de campo para ambas frequências estudadas. Para os experimentos na frequência de 5 Hz as remoções foram de $23,1 \pm 1,3$ % no biorreator com aplicação de campo e de $9,5 \pm 0,4$ % no biorreator sem aplicação de campo.

Para os experimentos com a frequência de campo de 2,5 Hz as remoções foram de $10,4 \pm 1,6$ % no biorreator com aplicação de campo e $6,4 \pm 2,9$ % no biorreator sem aplicação de campo. A remoção de Cr total com campo magnético foi 143 % e 62,5 % superior que no experimento sem campo para as frequências de 5 e 2,5 Hz, respectivamente. É possível verificar, que a frequência de campo magnético influencia os micro-organismos no processo de remoção do cromo do efluente sintético (Moura et al., 2015).

As remoções de cromo apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6 mostraram mesma tendência de remoção quando comparadas com o trabalho de Moura et al. (2015), que aplicaram em seus experimentos 7 h de campo eletromagnético nas frequências de 2 Hz e 5 Hz, utilizando cultura mista, concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L e volume de 1000 mL em reator com agitação constante e equipamento gerador do campo eletromagnético pulsado. Com 7 h de aplicação de campo, os autores obtiveram remoções de Cr total de aproximadamente 34% para frequência de 5 Hz e 33% para frequência de 2 Hz, enquanto que, sem aplicação de campo eletromagnético, a remoção foi de aproximadamente 29%.

Assim como no estudo de Moura et al., (2015), a frequência de 5 Hz mostrou-se mais efetiva na remoção do cromo e COT visto que apresentou maiores valores de remoção quando comparados aos valores com a frequência de 2,5 Hz e sem a aplicação de campo magnético.

A remoção de cromo dos experimentos realizados está relacionada aos possíveis mecanismos de remoção do cromo por célula microbiana. A redução do Cr (VI) a Cr (III) facilmente acontece por vários componentes do protoplasma das células bacterianas, tais como NADH (NAD(P)H em algumas espécies), flavoproteínas e outras hemeoproteínas (ACKERLEY et al., 2004). A atividade enzimática é o modo direto de redução bacteriana de Cr (VI) (LOVLEY e COATES, 1997), enquanto o modo indireto são as vias não-enzimáticas. Os redutores de cromato não-enzimáticos mais potentes seriam o ácido ascórbico, glutathione, cisteína e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para células microbianas e ascorbato para organismos superiores (POLJSAK et al., 2010). A ocorrência da redução de Cr (VI) também pode ser por reações químicas associadas com compostos presentes em compostos intra/extracelulares, tais como aminoácidos, nucleotídeos, açúcares, vitaminas, ácidos orgânicos, ou glutathione (DHAL et al., 2010).

A identificação de diferentes enzimas cromato redutase ocorre a partir de fontes bacterianas que estão localizadas nas frações solúveis (citoplasma) ou ligadas à membrana da célula bacteriana. Estas enzimas são funcionais em condições de redução aeróbia ou anaeróbia ou até mesmo ambas. A redução enzimática de Cr (VI) a Cr (III) envolve a transferência de elétrons de doadores de elétrons como NAD(P)H para Cr (VI) e da geração simultânea de espécies reativas de oxigênio (ERO) (THATOI et al., 2014).

Segundo Suzuki et al. (1992), no mecanismo de redução do Cr (VI) para Cr (III), inicialmente o Cr (VI) aceita um elétron de uma molécula de NADH e gera Cr (V) como intermediário e posteriormente o Cr (V) aceita dois elétrons e forma Cr (III). A transferência de elétrons do substrato orgânico é mediada por NADH e NADPH na maioria das reações

biológicas, porém, em sistemas de tratamento de águas residuais em larga escala o NADH não é um doador de elétrons econômico (ELANGO VAN, PHILIP, CHANDRARAJ, 2010). Os estudos feitos por Blank (1995) sugerem um efeito direto dos campos magnéticos sobre as reações de transferência de elétrons.

Conforme Puzon et al. (2005), em um sistema de enzimas bacterianas a redução de Cr (VI) ocorreu intracelularmente no citoplasma utilizando NADH como o redutor. Entretanto, pode ocorrer exportação das enzimas redutoras de Cr (VI), produzidas pelas células bacterianas, para o exterior da célula. Essas enzimas são de natureza extracelular (THATOI et al., 2014).

Do ponto de vista ambiental, as enzimas microbianas são mais importantes para a redução de Cr (VI) (THATOI et al., 2014).

A avaliação da mortalidade dos micro-organismos pela ação do campo magnético foi feita pela contagem de viáveis após o período de incubação. A contagem de colônias, em unidade de formação de colônias (UFC/mL), é mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Contagem de colônias para os experimentos nas frequências de campo de 2,5 Hz e 5 Hz e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (2,5 Hz)	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$10,0 \times 10^9 \pm 1,4$	$8,0 \times 10^9 \pm 1,1$	$8,0 \times 10^9 \pm 1,1$
24	$3,0 \times 10^9 \pm 1,1$	$7,0 \times 10^9 \pm 1,2$	$2,0 \times 10^9 \pm 1,1$

Os resultados mostraram que não houve alteração sensível no crescimento celular e na concentração de biomassa nos biorreatores com e sem a aplicação de campo magnético. A redução da quantidade de células do início ao final do experimento foi de $10,0 \times 10^9 \pm 1,4$ para $3,0 \times 10^9 \pm 1,1$ UFC/mL e de $8,0 \times 10^9 \pm 1,1$ para $2,0 \times 10^9 \pm 1,1$ UFC/mL nos biorreatores sem e com campo magnético na frequência de 5 Hz, respectivamente. Na frequência de 2,5 Hz a quantidade de células foi de $8,0 \times 10^9 \pm 1,1$ para $7,0 \times 10^9 \pm 1,2$ do início ao final do experimento.

Embora a contagem de viáveis tenha apresentado diminuição na concentração da biomassa, o biorreator com aplicação de campo magnético mostrou melhores resultados no tratamento do efluente contaminado por cromo, sugerindo influência do campo magnético no desempenho dos micro-organismos de modo a aumentar a remoção de Cr (VI) e Cr total do efluente.

4.4. Biorreatores: Configuração II

Nesta configuração o biorreator tubular foi confeccionado com 170 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm, a intensidade do campo magnético foi de 25 mT e o fluxo magnético foi de $1,0 \text{ Wb/mm}^2$. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.7.

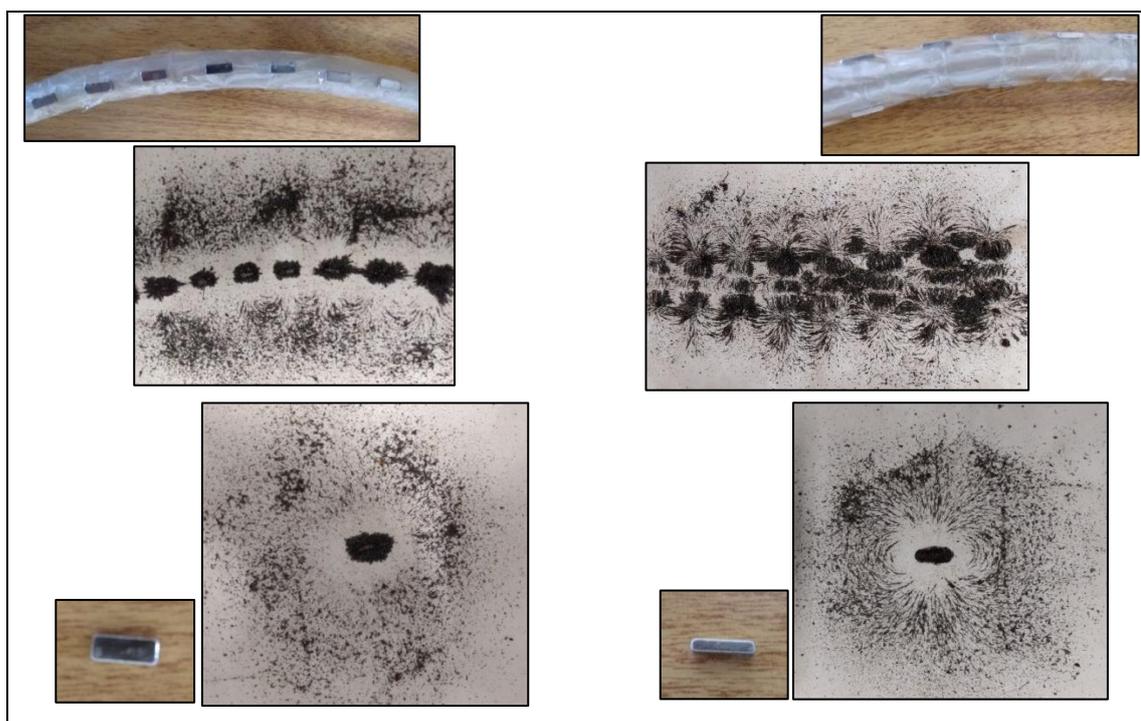


Figura 4.7 – Ímãs de neodímio 10 mm x 4 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.

As Figuras 4.8 a 4.10 apresentam os resultados de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) após 9 h de experimento e 4 h e 17 min de exposição ao campo magnético nos biorreatores com frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz e sem campo magnético.

A concentração final de Cr (VI) para a frequência de 3 Hz no biorreator com campo, após 9 h, foi de $5,3 \pm 0,6 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $19,5 \pm 0,7 \text{ mg/L}$. A concentração final de Cr total no biorreator com campo apresentou concentração de $44,2 \pm 1,5 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $55,9 \pm 1,8 \text{ mg/L}$. Para a frequência de 5 Hz, a concentração final de Cr (VI) foi de $0,09 \pm 0,07 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $17,7 \pm 1,5 \text{ mg/L}$. A concentração final de Cr total no biorreator com campo foi de $18,0 \pm 1,6 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $56,2 \pm 2,2 \text{ mg/L}$, no mesmo período analisado. Já a concentração final de Cr (VI), na frequência de 10 Hz, ficou em $14,7 \pm 1,6 \text{ mg/L}$ e $23,4 \pm 0,8 \text{ mg/L}$ com e sem campo, respectivamente. A

concentração final de Cr total no biorreator com campo foi de $51,3 \pm 1,5$ mg/L e no biorreator sem campo $58,0 \pm 2,8$ mg/L.

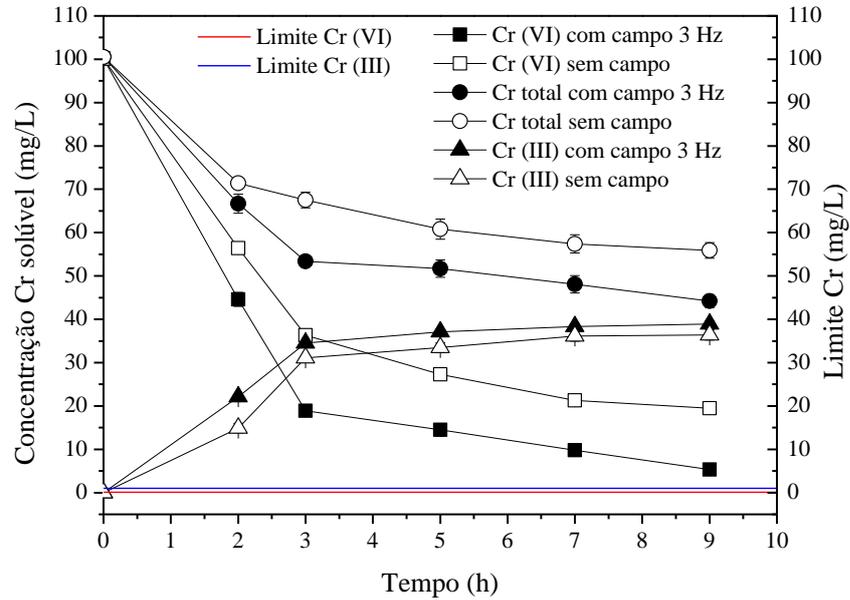


Figura 4.8 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 3 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

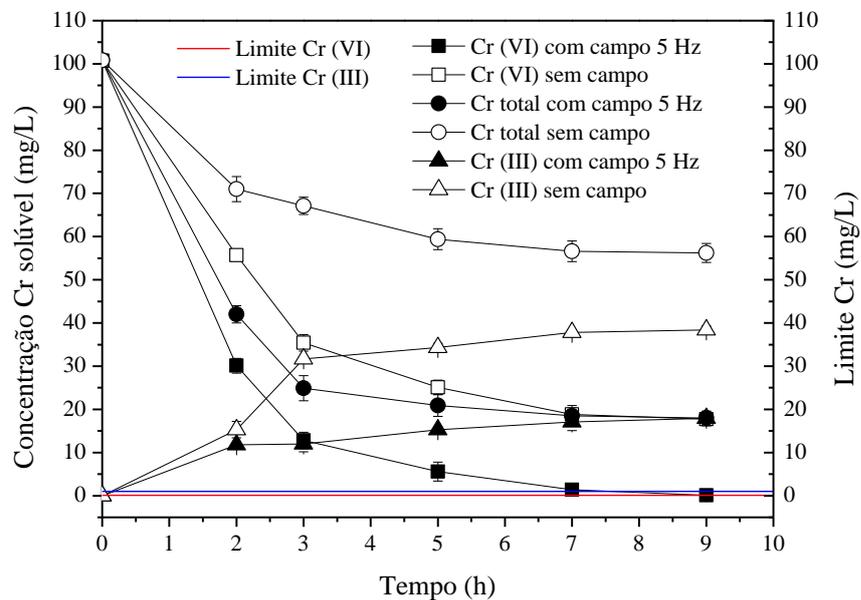


Figura 4.9 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

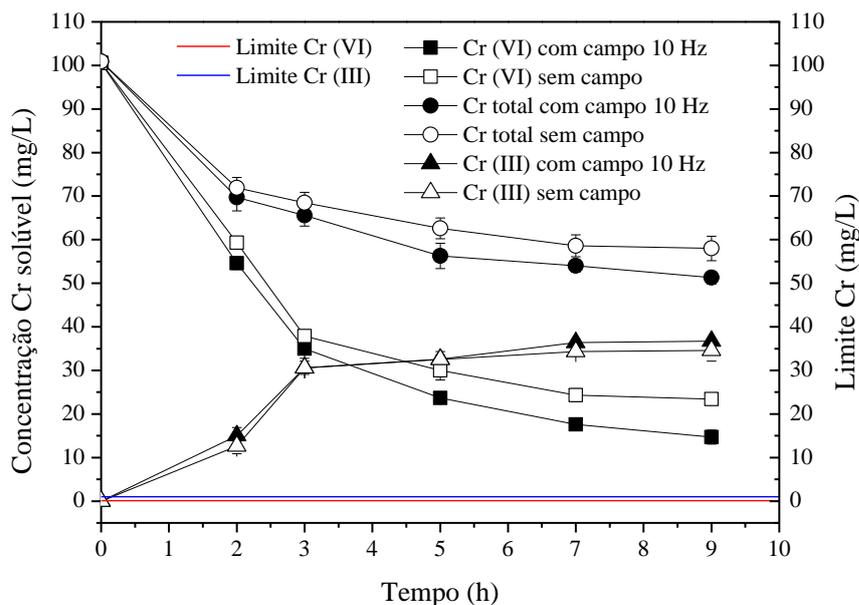


Figura 4.10 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

A taxa de remoção de Cr (VI) para 3 h de processo no biorreator com campo na frequência de 3 Hz correspondeu a 27,1 mg/L.h e para o biorreator sem campo 21,3 mg/L.h. Com 7 h de processo a taxa de remoção foi 12,9 mg/L.h e 11,2 mg/L.h para os biorreatores com e sem campo, respectivamente. Na frequência de 5 Hz, a taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a 29,3 mg/L.h e 14,2 mg/L.h para 3 e 7 h, respectivamente, para o biorreator com campo e 21,8 mg/L.h e 11,7 mg/L.h para 3 e 7 h, respectivamente, para o biorreator sem campo. Na frequência de 10 Hz, a taxa de remoção de Cr (VI) foi de 21,9 mg/L.h para 3 h de processo e 11,8 mg/L.h para 7 h de processo no biorreator com campo, enquanto no biorreator sem campo a taxa de remoção correspondeu a 20,9 mg/L.h para 3 h de processo e 10,9 mg/L.h para 7 h de processo.

Os valores das concentrações de COT para as frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz podem ser observados na Figura 4.11.

A concentração final de COT para o biorreator com campo na frequência de 3 Hz foi $2043 \pm 19,0$ mg/L e para o biorreator sem campo $2180 \pm 40,7$ mg/L. Para a frequência de 5 Hz a concentração final de COT ficou em $1578 \pm 44,5$ mg/L e para o biorreator sem campo $2118 \pm 28,6$ mg/L. Já para a frequência de 10 Hz a concentração final de COT ficou em $2040 \pm 42,0$ mg/L e para o biorreator sem campo $2165 \pm 24,3$ mg/L.

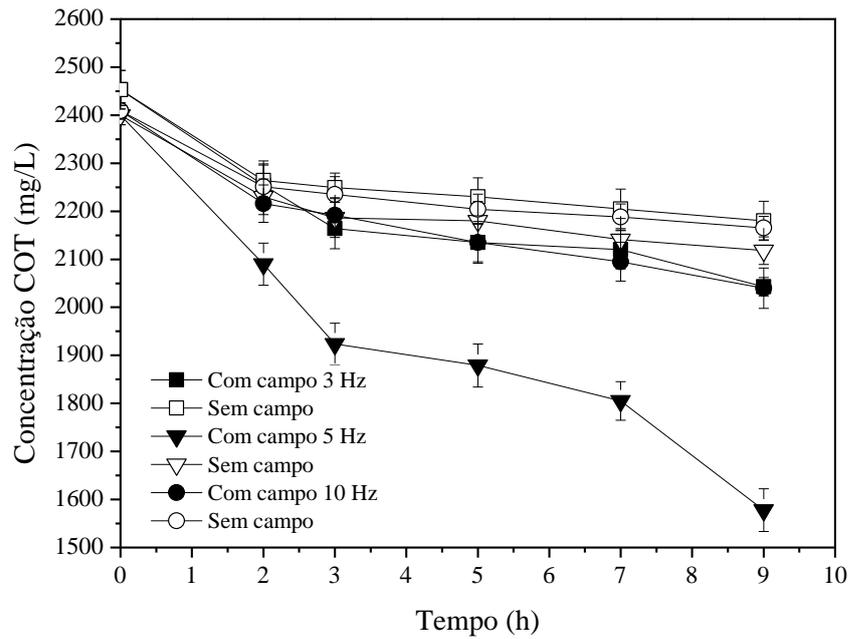


Figura 4.11 – Valores de concentração de COT para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

As remoções de Cr (VI), Cr total e COT para os experimentos com aplicação das frequências de campo magnético (3 Hz, 5 Hz e 10 Hz) são mostradas nas Figuras 4.12 e 4.13.

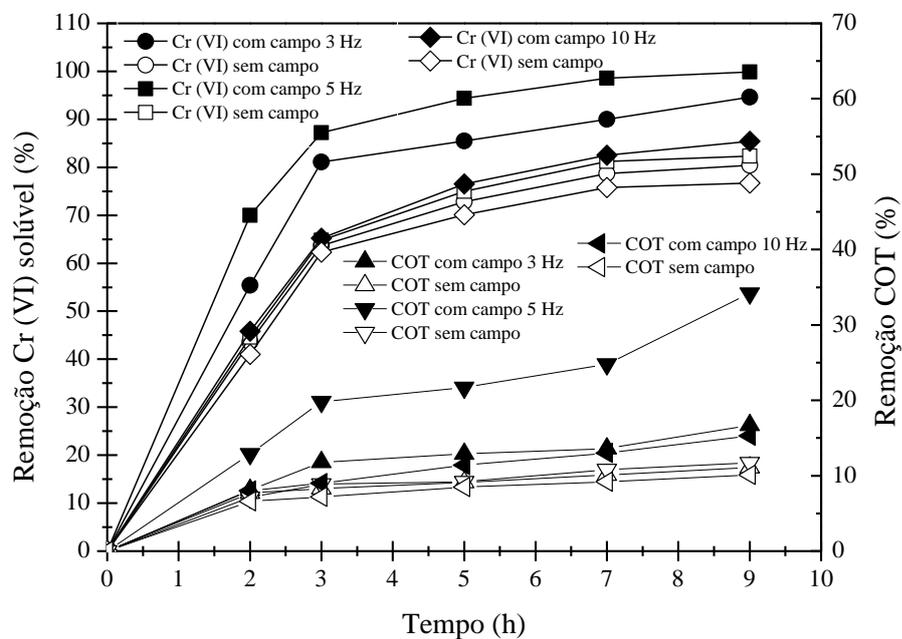


Figura 4.12 – Valores de remoção de Cr (VI) e COT para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

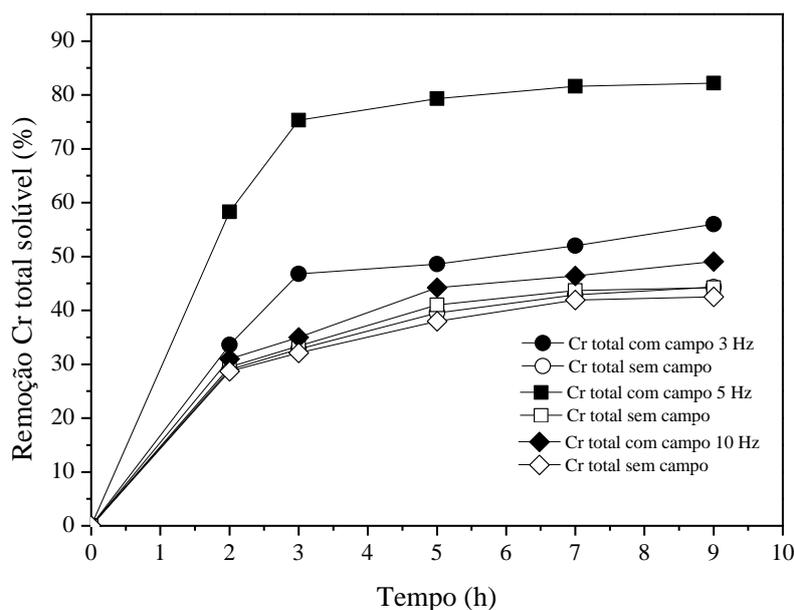


Figura 4.13 – Valores de remoção de Cr total para as frequências de campo magnético de 3, 5 e 10 Hz e sem campo para 9 h de operação e 4 h e 17 min de aplicação de campo magnético.

A Figura 4.12 mostra que, com 9 h de operação dos biorreatores, $99,91 \pm 0,07$ % de remoção de Cr (VI) foi encontrada na frequência de 5 Hz, enquanto a remoção de Cr (VI) no biorreator sem campo magnético foi de $82,3 \pm 1,6$ %. A frequência de campo de 3 Hz mostrou remoção de Cr (VI) de $94,6 \pm 0,6$ % para o mesmo tempo de exposição ao campo e remoção de Cr (VI) de $80,4 \pm 0,7$ % para o biorreator sem campo magnético. O aumento da frequência para 10 Hz não mostrou a mesma eficiência de remoção, foram $85,4 \pm 1,7$ % de remoção de Cr (VI) para o biorreator com campo e $76,7 \pm 0,7$ % para o biorreator sem campo. A remoção de Cr (VI) com campo magnético foi 17,7 %, 21,4 % e 11,3 % superior que no experimento sem campo para as frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz, respectivamente.

Conforme apresentado na Figura 4.13, a maior remoção de Cr total ocorreu com a aplicação de campo magnético na frequência de 5 Hz, com remoção de $82,1 \pm 1,5$ %. A frequência de 10 Hz não mostrou relevância na remoção de cromo, apresentando remoção próxima à condição sem a presença de campo magnético.

Nas frequências estudadas, quando as remoções de Cr (VI) com exposição dos microorganismos ao campo magnético são comparadas às remoções sem a exposição do campo, nota-se uma maior eficiência do campo na remoção desse contaminante. O estresse celular pode ser aumentado pela ação do campo e em resposta a este estímulo, a célula pode produzir metabólitos capazes de reduzir a concentração de Cr (VI). Este efeito pode ser explicado pela

redução do Cr (VI) a Cr (III), onde o campo magnético age nos micro-organismos e metabólitos e facilita a transferência de carga durante o processo de redução (MOURA et al. 2015).

A mesma tendência de remoção do cromo é observada nos estudos de Moura et al. (2015), para exposição de 4 h de campo eletromagnético, volume de efluente de 300 mL, concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L e uso de cultura mista, onde os autores encontraram 100% de redução de Cr (VI) na frequência de 5 Hz. Para o Cr total, com 6 h de aplicação de campo, a remoção variou entre 38% e 23% para as frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz e sem aplicação de campo. Sendo o maior valor encontrado para a frequência de 5 Hz, aproximadamente 38%.

O aspecto do efluente sintético após a remoção total do Cr (VI) pode ser observado na Figura 4.14. Na imagem (a) nota-se o efluente com coloração amarela, característica do Cr (VI) em meio alcalino. Na imagem (b) a coloração do efluente foi alterada, excluindo o amarelo de sua tonalidade, indicando a remoção do Cr (VI). Estes aspectos foram observados em todos os experimentos com aproximadamente 100% de remoção do Cr (VI).

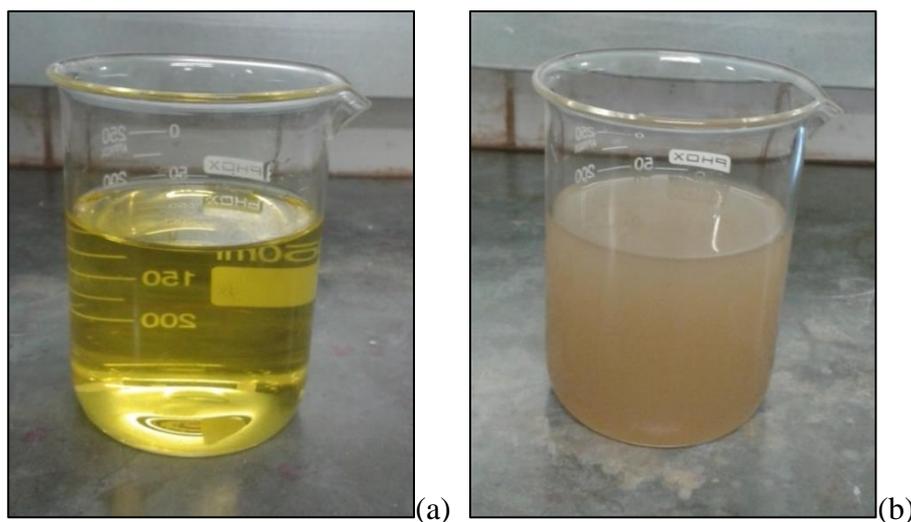


Figura 4.14 – (a) Efluente sintético no início dos experimentos, sem micro-organismos; (b) Efluente sintético após remoção do Cr (VI) no final dos experimentos.

As remoções de COT também foram observadas durante a realização dos experimentos para as frequências de 3, 5 e 10 Hz e sem campo magnético (Figura 4.12). A maior remoção, $34,2 \pm 2,4$ %, ocorreu com aplicação do campo magnético na frequência de 5 Hz. Nota-se, que as remoções de COT foram maiores no biorreator com campo magnético. Observa-se, que a maior remoção de COT ocorreu após a remoção total do Cr (VI), sugerindo que a remoção de carbono só se acentua após os micro-organismos removerem o cromo e ao

que parece esse processo é melhorado na presença do campo, portanto, os valores de remoção de COT obtidos foram baixos no tempo avaliado.

Os valores de remoção de COT podem ser comparados aos obtidos por Moura et al. (2015), que estudaram a remoção de DQO para as frequências de campo eletromagnético de 1, 2, 5 e 10 Hz e sem campo no qual encontraram remoção de aproximadamente 46, 48, 62, 5 e 35%, respectivamente, em 5 h de aplicação de campo.

Ji et al. (2010) também estudaram o efeito do campo magnético gerado por ímãs permanentes na capacidade de biodegradação orgânica de bactérias em lodos ativados para tratamento de esgotos, com um tempo de biodegradação de 48 h. Os resultados mostraram remoção da DQO das águas residuais em aproximadamente 35%, na faixa de pH de 6 a 10, quando houve exposição ao campo magnético. Sem exposição ao campo magnético, o valor máximo da eficiência de remoção de DQO foi de aproximadamente 20% dentro da faixa de pH de 7 a 8. Em faixas diferentes de pH, os valores de remoção foram menores. Ji et al. (2010) constataram, que a capacidade de biodegradação das bactérias de lodos ativados poderia ser aumentada pela exposição ao campo magnético. A aclimatação das bactérias no campo magnético ou a exposição das bactérias ao campo magnético durante o processo de degradação, ou ainda ambos os processos, podem melhorar os resultados.

Lebkowska et al. (2011) utilizaram campo magnético estático na biodegradação de formaldeído por lodos ativados em águas residuais sintéticas e constataram diminuição da DQO 26% maior nas amostras expostas ao campo magnético.

Vale ressaltar que os estudos de Moura et al. (2015), Ji et al. (2010) e Lebkowska et al. (2011) encontraram remoções de matéria orgânica próximas dos valores encontrados neste estudo, porém com tempos diferentes.

A resistência dos micro-organismos ao campo magnético pôde ser avaliada pela contagem de células viáveis. A contagem de colônias para a frequência de 5 Hz mostrou a mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo, sendo $3,0 \times 10^9 \pm 1,0$ UFC/mL e $2,0 \times 10^9 \pm 0,9$ UFC/mL, respectivamente. Para a frequência de 10 Hz a mesma ordem de grandeza também foi observada, $2,0 \times 10^9 \pm 0,7$ UFC/mL para o biorreator com campo e $1,1 \times 10^9 \pm 0,3$ UFC/mL para o biorreator sem campo. Na frequência de 3 Hz a concentração de biomassa manteve a mesma ordem de grandeza, $12,0 \times 10^9 \pm 1,0$ UFC/mL com aplicação de campo e $11,0 \times 10^9 \pm 1,2$ UFC/mL para sem campo (Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6).

Tabela 4.4 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 3 Hz.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (3 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$9,1 \times 10^9 \pm 1,2$	$9,0 \times 10^9 \pm 1,2$
9	$11,0 \times 10^9 \pm 1,2$	$12,0 \times 10^9 \pm 1,0$

Tabela 4.5 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$1,2 \times 10^9 \pm 0,4$	$1,4 \times 10^9 \pm 0,7$
9	$2,0 \times 10^9 \pm 0,9$	$3,0 \times 10^9 \pm 1,0$

Tabela 4.6 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 10 Hz.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (10 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$1,2 \times 10^9 \pm 0,4$	$1,1 \times 10^9 \pm 0,3$
9	$1,1 \times 10^9 \pm 0,3$	$2,0 \times 10^9 \pm 0,7$

Os melhores resultados para o tratamento de efluente sintético contaminado por cromo foram atingidos na frequência de 5 Hz, e foi observado que a força de campo magnético influenciou o comportamento da cultura mista. Este comportamento sugere que pode ter ocorrido a ativação de enzimas cromato redutase presentes no meio de reação, uma vez que muitas espécies bacterianas possuem atividade cromato redutase, na qual a enzima converte o Cr (VI) altamente tóxico e solúvel para Cr (III) menos tóxico e tendo muito menor solubilidade (PARK et al., 2000). É relatado na literatura que muitos micro-organismos desenvolvem mecanismos de defesa que evitam a toxicidade do metal para sobrevivência em ambientes poluídos com metal tóxico. Os mecanismos que evitam a toxicidade do metal podem ser o efluxo de metal, adsorção, a metilação do DNA, e biotransformação de metal diretamente por redução enzimática para formas menos móveis e tóxicas ou indiretamente através de complexos com metabólitos (tais como H₂S) (CAMARGO et al., 2005; PEI et al., 2009; SONI et al., 2013). O que pode ter ocorrido, justificando a manutenção das células (não houve morte celular) durante os ensaios.

4.5. Biorreatores: Configuração III

O biorreator tubular para a geração do campo magnético foi composto por 600 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm, operando na frequência de 5 Hz, com intensidade do campo magnético de 90 mT e fluxo magnético de $9,0 \text{ Wb/mm}^2$. As linhas de campo magnético formadas pelos ímãs podem ser observadas na Figura 4.15.

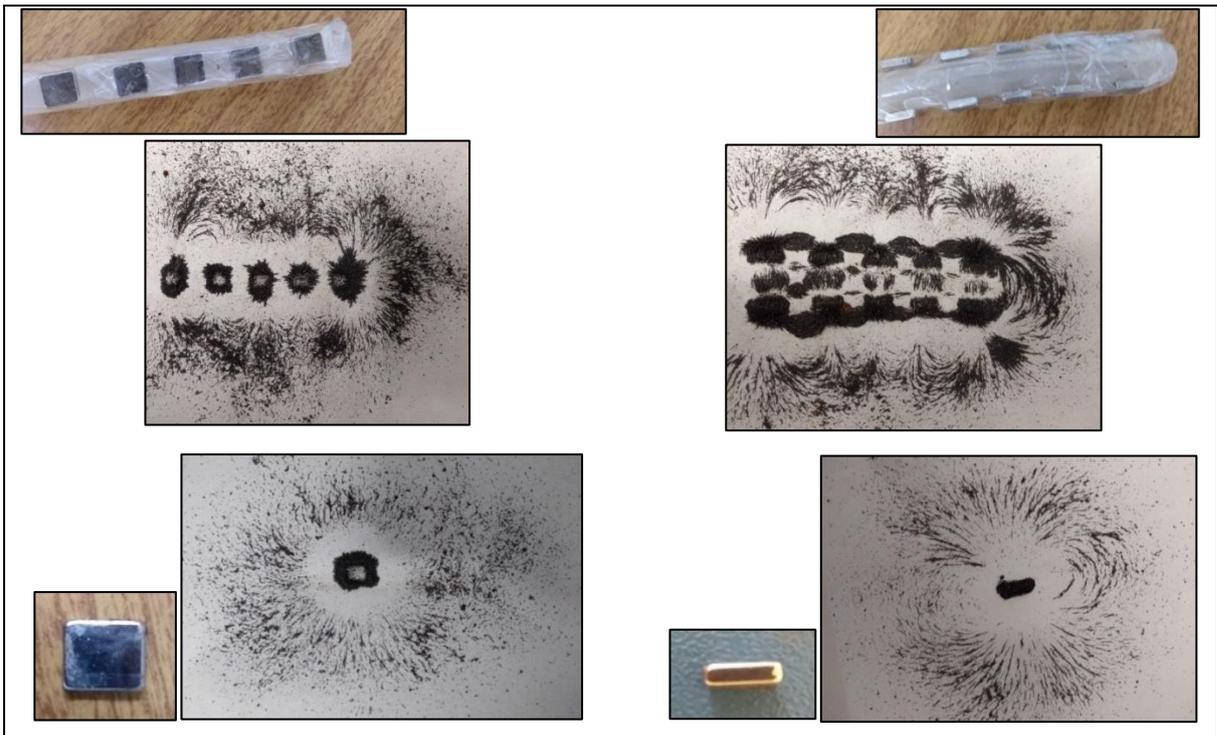


Figura 4.15 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético em posições diferentes.

As concentrações de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para os experimentos com campo na frequência de 5 Hz, durante 24 h de circulação do efluente sintético e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético, podem ser observadas na Figura 4.16.

Verifica-se pela Figura 4.16, que a concentração final de Cr (VI) para o biorreator com campo, após 24 h, foi de $0,04 \pm 0,003 \text{ mg/L}$ e para o biorreator sem campo $0,05 \pm 0,005 \text{ mg/L}$. A concentração final de Cr total para o biorreator com campo foi de $41,4 \pm 1,6 \text{ mg/L}$ e para o biorreator sem campo $58,1 \pm 1,7 \text{ mg/L}$.

Na frequência de 5 Hz, a taxa de remoção de Cr (VI) foi de $11,1 \text{ mg/L.h}$ para 9 h de processo no biorreator com campo, enquanto no biorreator sem campo a taxa de remoção correspondeu a $10,5 \text{ mg/L.h}$ para 9 h de processo.

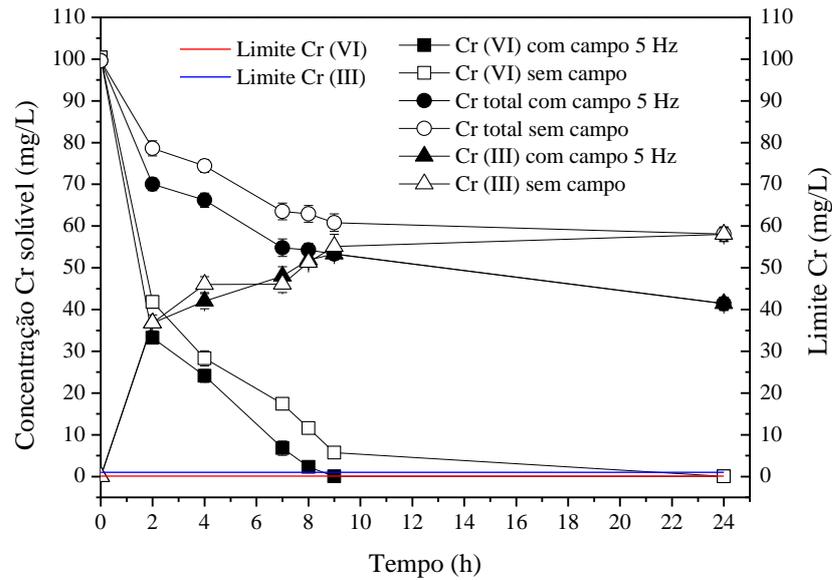


Figura 4.16 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

As concentrações de COT são apresentadas na Figura 4.17. A concentração final de COT no biorreator com campo foi de $1678 \pm 31,2$ mg/L e no biorreator sem campo $1785 \pm 38,2$ mg/L.

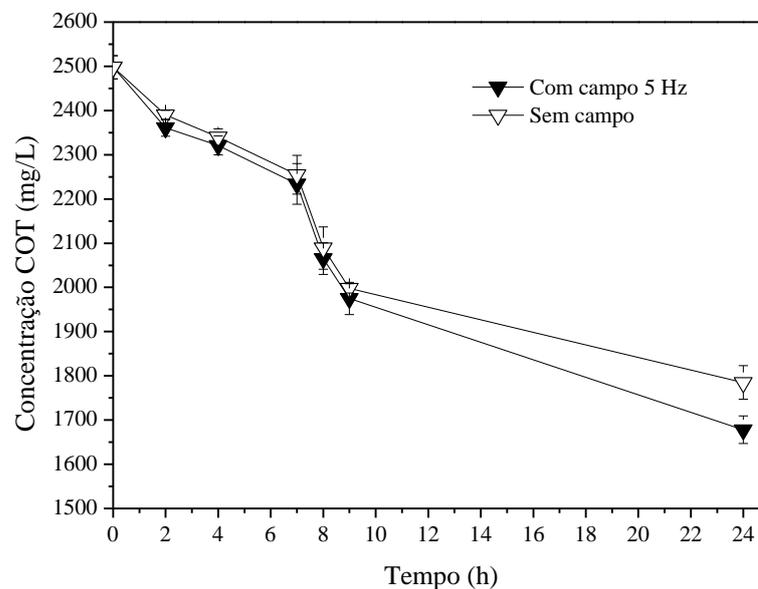


Figura 4.17 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

A remoção de Cr (VI) foi de aproximadamente 100% para os biorreatores com campo magnético e sem campo. Para o Cr total, no mesmo intervalo observado, a remoção foi de $58,4 \pm 1,7 \%$ e $41,7 \pm 1,5 \%$, com e sem atuação do campo, respectivamente. O aumento percentual com campo obtido foi de 40,0 %. As remoções de COT ficaram em $32,8 \pm 0,5 \%$ para o biorreator com campo magnético e $28,5 \pm 0,8 \%$ para o biorreator sem campo com 24 h de processo, apresentando um aumento percentual com campo obtido de 15,1 % (Figura 4.18).

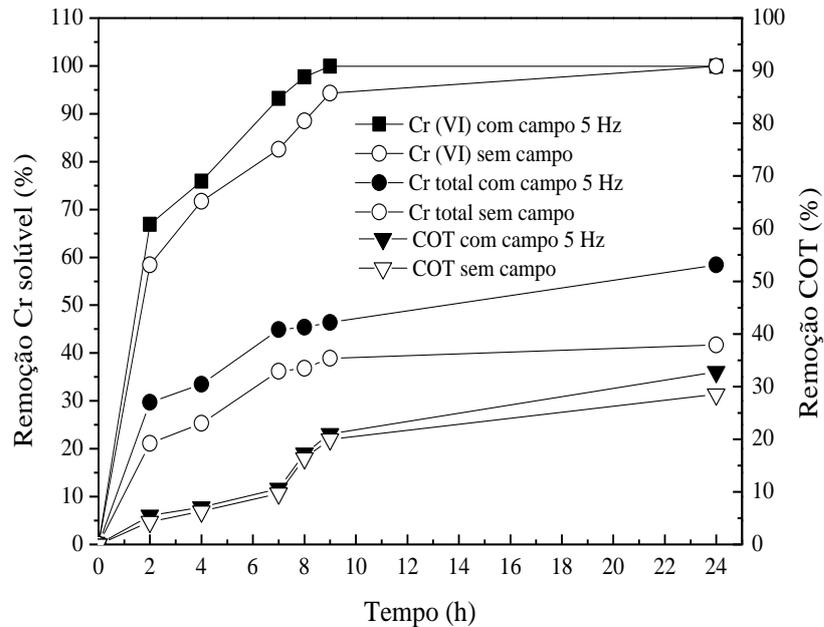


Figura 4.18 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 18 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

Observa-se, que o resultado de remoção do cromo no efluente sintético, contendo cultura mista, foi satisfatória para a frequência de campo magnético de 5 Hz.

Após o período de incubação das placas, a contagem de células viáveis apresentou mesma ordem de grandeza na concentração de biomassa, $9,0 \times 10^{11} \pm 0,7$ UFC/mL com aplicação de campo e $7,1 \times 10^{11} \pm 1,4$ UFC/mL sem aplicação de campo (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$8,0 \times 10^{11} \pm 1,0$	$8,0 \times 10^{11} \pm 1,0$
24	$7,1 \times 10^{11} \pm 1,4$	$9,0 \times 10^{11} \pm 0,7$

Embora a contagem de viáveis tenha se mantido na mesma ordem de grandeza, observou-se maior remoção do Cr (VI) do efluente sintético quando este foi submetido ao campo magnético.

4.6. Biorreatores: Configuração IV

Nesta configuração os 600 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm, sem espaçamento entre eles, geraram o campo magnético no biorreator tubular, com intensidade do campo magnético de 85,4 mT e fluxo magnético de 8,5 Wb/mm². As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.19.

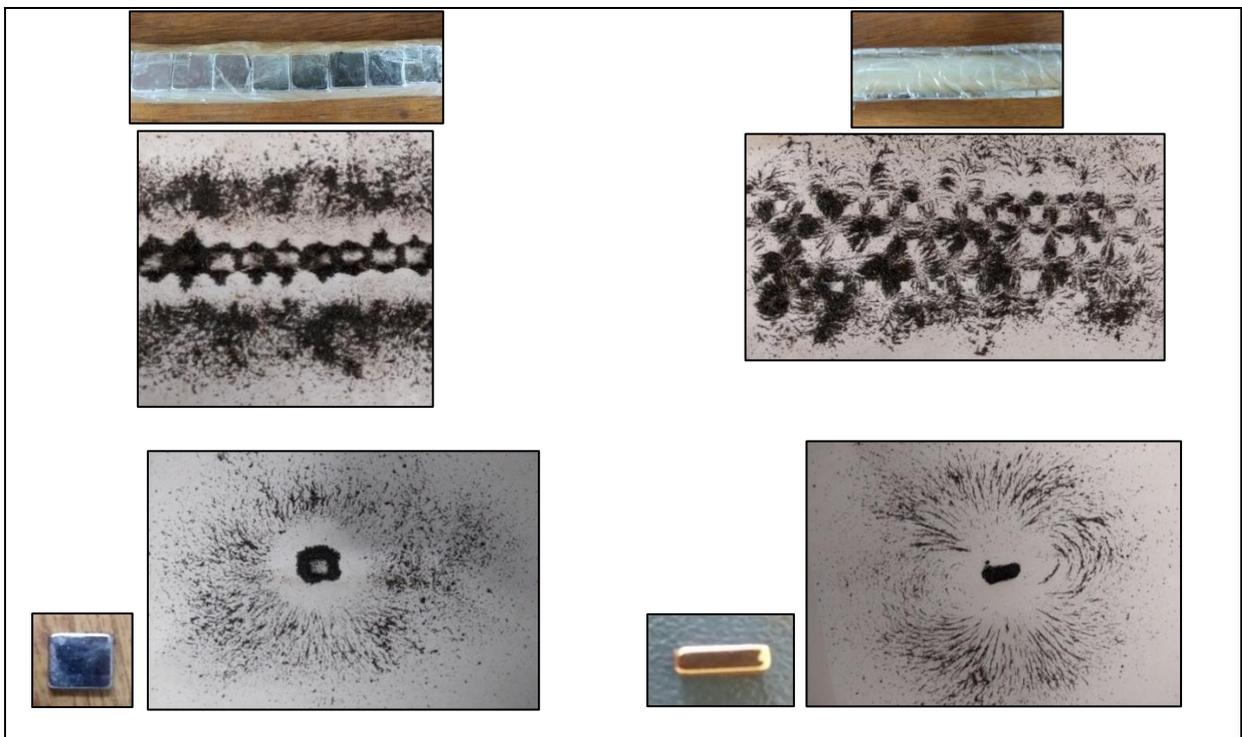


Figura 4.19 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 2 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.

As concentrações de Cr (VI), Cr total e Cr (III) foram determinadas durante 24 h de processo e 14 h e 8 min de exposição ao campo magnético (Figura 4.20).

A concentração final de Cr (VI) no biorreator com campo, após 24 h, foi de $0,04 \pm 0,001$ mg/L e no biorreator sem campo $0,05 \pm 0,004$ mg/L. Já a concentração final de Cr total foi de $38,9 \pm 0,8$ mg/L e $52,2 \pm 1,6$ mg/L nos biorreatores com e sem campo, respectivamente.

A taxa de remoção de Cr (VI) para 9 h de processo correspondeu a 11,2 mg/L.h para o biorreator com campo e 10,5 mg/L.h para o biorreator sem campo.

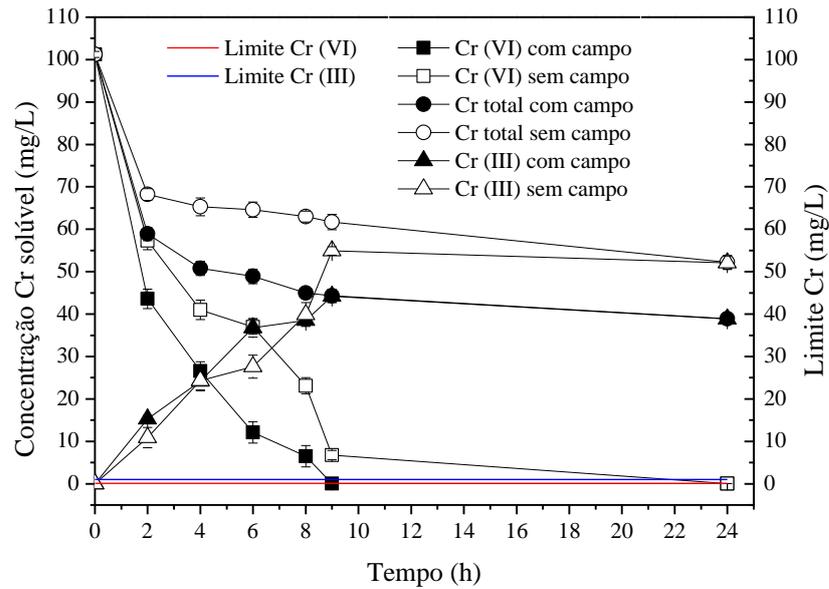


Figura 4.20 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.

Os valores de concentração de COT são apresentados na Figura 4.21 para o mesmo período analisado. A concentração final de COT no biorreator com campo ficou em $1452 \pm 34,1$ mg/L e no biorreator sem campo $1531 \pm 11,1$ mg/L.

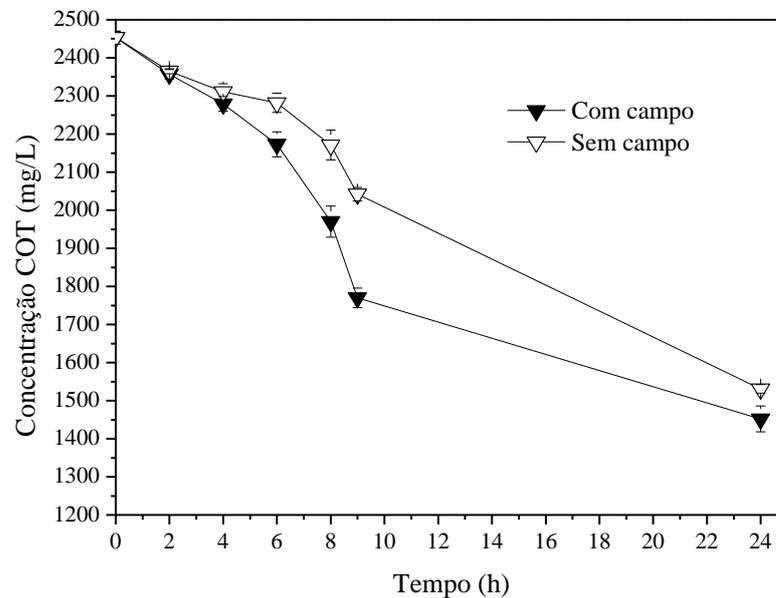


Figura 4.21 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.

A remoção de Cr (VI) de $99,96 \pm 1,3 \times 10^{-3}$ % foi alcançada no biorreator com campo magnético com 9 h de processo e no biorreator sem campo $99,95 \pm 3,7 \times 10^{-3}$ % com 24 h de

processo. A remoção de Cr total, após 24 h, foi de $61,6 \pm 0,9$ % para o biorreator com campo magnético e de $48,4 \pm 1,4$ % para o biorreator sem campo, apresentando aumento percentual com campo de 27,3 %. A remoção de COT correspondeu a $40,8 \pm 1,5$ % e $37,6 \pm 0,8$ % para os biorreatores com e sem campo magnético, respectivamente, no mesmo período (Figura 4.22). O aumento percentual com campo obtido foi de 8,5 %.

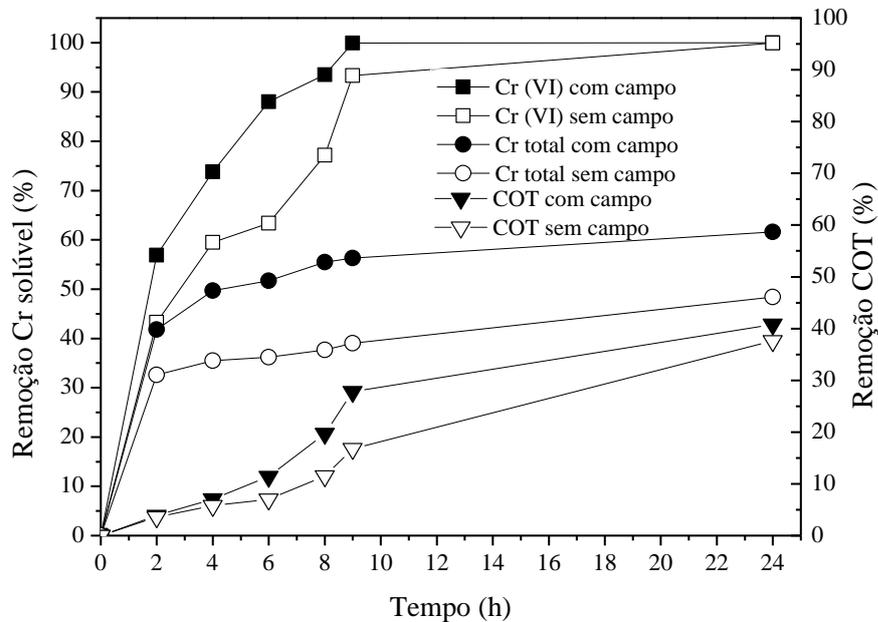


Figura 4.22 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 14 h e 8 min de aplicação de campo magnético.

Após o período de incubação das placas, a contagem de células viáveis apresentou mesma ordem de grandeza na concentração de biomassa, $3,1 \times 10^{11} \pm 1,3$ UFC/mL com aplicação de campo e $3,4 \times 10^{11} \pm 1,2$ UFC/mL sem aplicação de campo (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Contagem de colônias para os experimentos com campo magnético e sem campo.

Tempo (h)	Biorreator sem campo	Biorreator com campo
	magnético	magnético
	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$1,8 \times 10^{11} \pm 0,8$	$1,7 \times 10^{11} \pm 0,7$
24	$3,4 \times 10^{11} \pm 1,2$	$3,1 \times 10^{11} \pm 1,3$

Quando os micro-organismos foram submetidos ao campo magnético, o efluente sintético apresentou maiores remoções de cromo e COT que o efluente cujos micro-organismos não foram submetidos ao campo.

4.7. Biorreatores: Configuração V

Nesta configuração, 40 ímãs de neodímio de tamanho 10 mm x 10 mm x 4 mm foram utilizados na confecção do biorreator tubular. A frequência de campo magnético foi de 5 Hz, a intensidade do campo magnético 174 mT e o fluxo magnético 17,4 Wb/mm². As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs podem ser observadas na Figura 4.23.

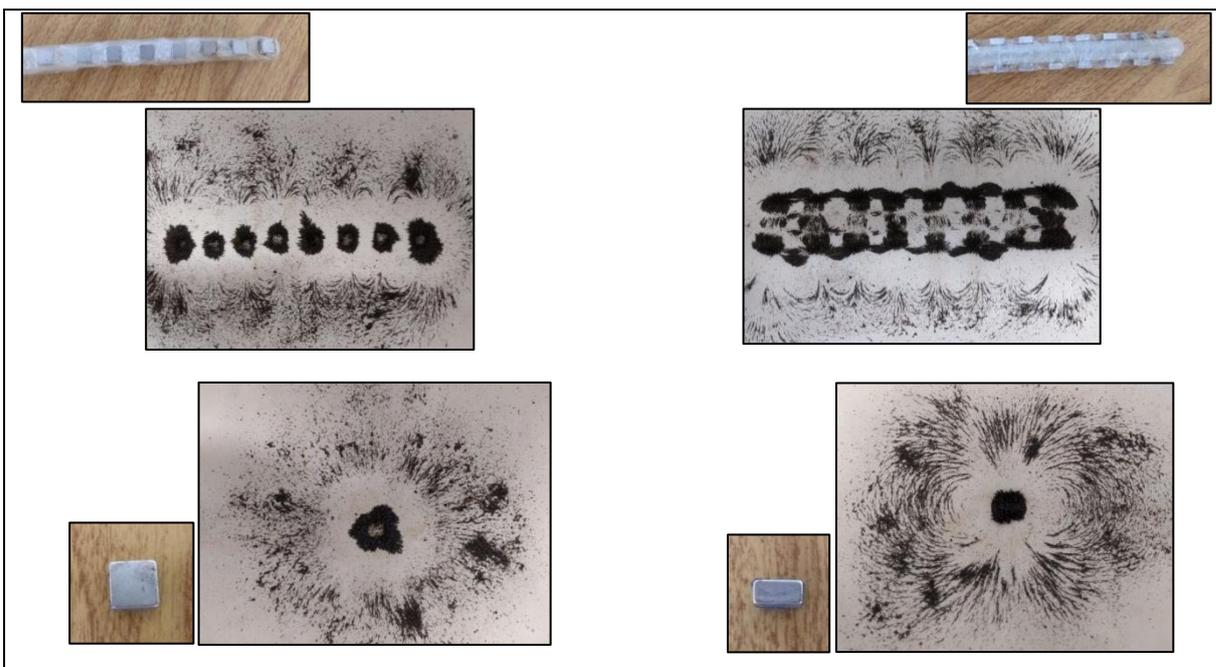


Figura 4.23 – Ímãs de neodímio 10 mm x 10 mm x 4 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.

Os valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) foram quantificados após 24 h de recirculação do efluente sintético nos biorreatores e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético. A Figura 4.24 apresenta os valores de concentração para cromo.

A concentração final de Cr (VI) no biorreator com campo, após 24 h, foi de $0,028 \pm 0,001$ mg/L e no biorreator sem campo $0,03 \pm 0,002$ mg/L. A concentração final de Cr total foi de $39,5 \pm 1,0$ mg/L e $44,6 \pm 0,8$ mg/L nos biorreatores com e sem campo, respectivamente.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a 14,7 mg/L.h para 7 h de processo em ambos os biorreatores, com e sem campo magnético.

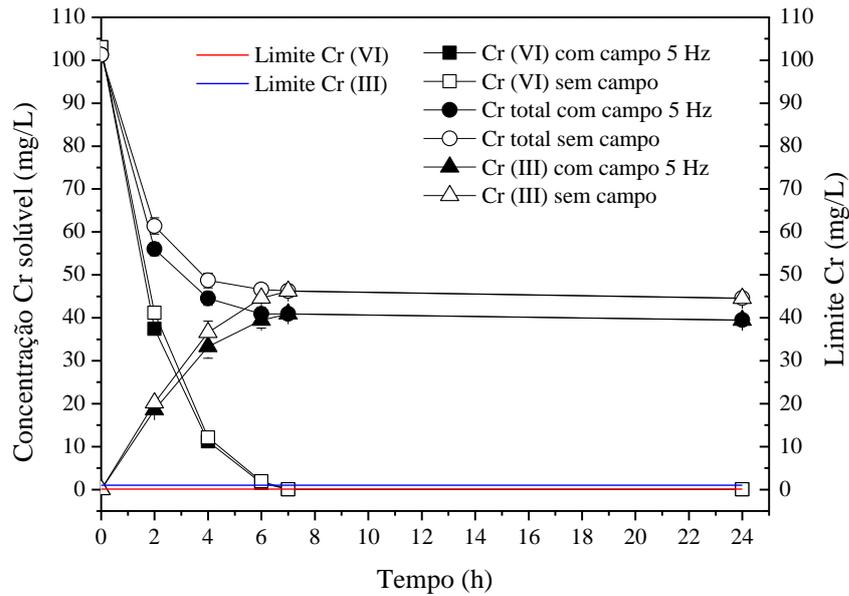


Figura 4.24 – Concentrações de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.

Os valores de concentração de COT são apresentados na Figura 4.25. A concentração final de COT no biorreator com campo ficou em $1743 \pm 39,9$ mg/L e no biorreator sem campo $1807 \pm 26,8$ mg/L.

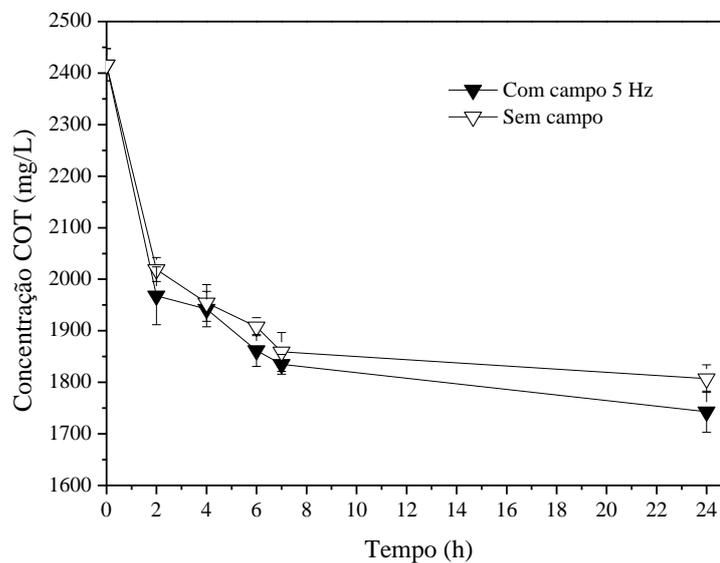


Figura 4.25 – Concentrações de COT para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.

Para os biorreatores com e sem campo magnético, a remoção de Cr (VI) foi de $99,97 \pm 1,0 \times 10^{-3}$ % e $99,97 \pm 1,9 \times 10^{-3}$ %, respectivamente ao final do processo. Para o Cr total a

remoção foi de $61,0 \pm 0,8 \%$ e $56,0 \pm 1,1 \%$ nos biorreatores com e sem campo, respectivamente. Já as remoções de COT foram $27,9 \pm 0,7 \%$ para o biorreator com campo e $25,2 \pm 1,1 \%$ para o biorreator sem campo (Figura 4.26). A remoção de Cr total com campo magnético foi 8,9 % superior que no experimento sem campo e a remoção de COT com campo 10,7 % superior que no experimento sem campo.

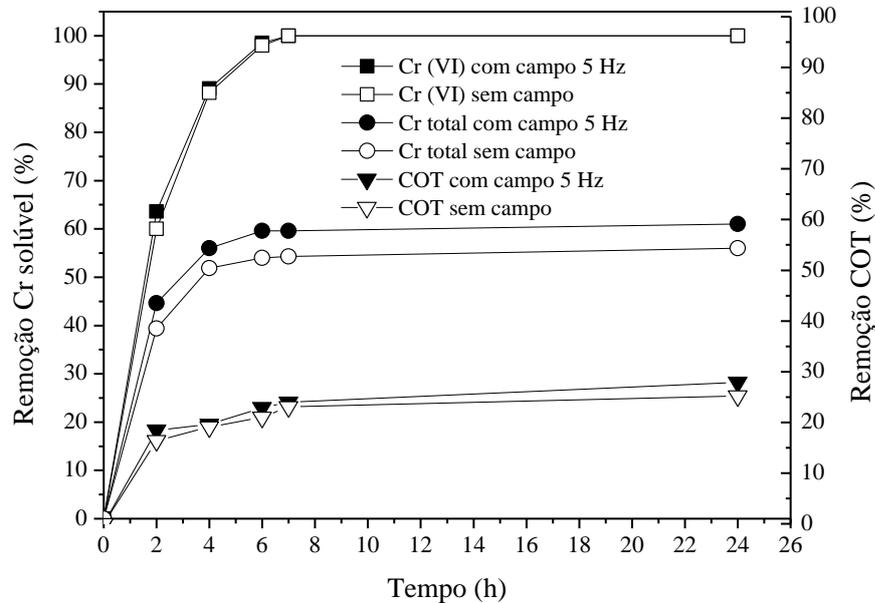


Figura 4.26 – Remoções de Cr (VI), Cr total e COT para 24 h de experimento e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético para frequência de 5 Hz e sem campo.

A contagem de células viáveis foi análoga para ambos os biorreatores, apresentando mesma ordem de grandeza ao final dos experimentos (Tabela 4.9). A concentração de biomassa no biorreator sem campo foi $2,0 \times 10^{11} \pm 0,7$ UFC/mL e no biorreator com campo foi $2,2 \times 10^{11} \pm 0,7$ UFC/mL.

Tabela 4.9– Contagem de colônias para os experimentos na frequência de campo de 5 Hz e sem campo.

Tempo (h)	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$1,3 \times 10^{11} \pm 0,5$	$1,4 \times 10^{11} \pm 0,5$
24	$2,0 \times 10^{11} \pm 0,7$	$2,2 \times 10^{11} \pm 0,7$

Apesar da mesma ordem de grandeza, as remoções de Cr total e COT aumentaram ao final dos experimentos.

4.8. Biorreatores: Configuração VI

O biorreator tubular foi confeccionado com 40 ímãs de neodímio de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm agrupados em pares. A frequência de campo magnético utilizada foi 5 Hz, a intensidade do campo magnético correspondeu a 15,4 mT e o fluxo magnético foi de $8,0 \text{ Wb/mm}^2$. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.27.

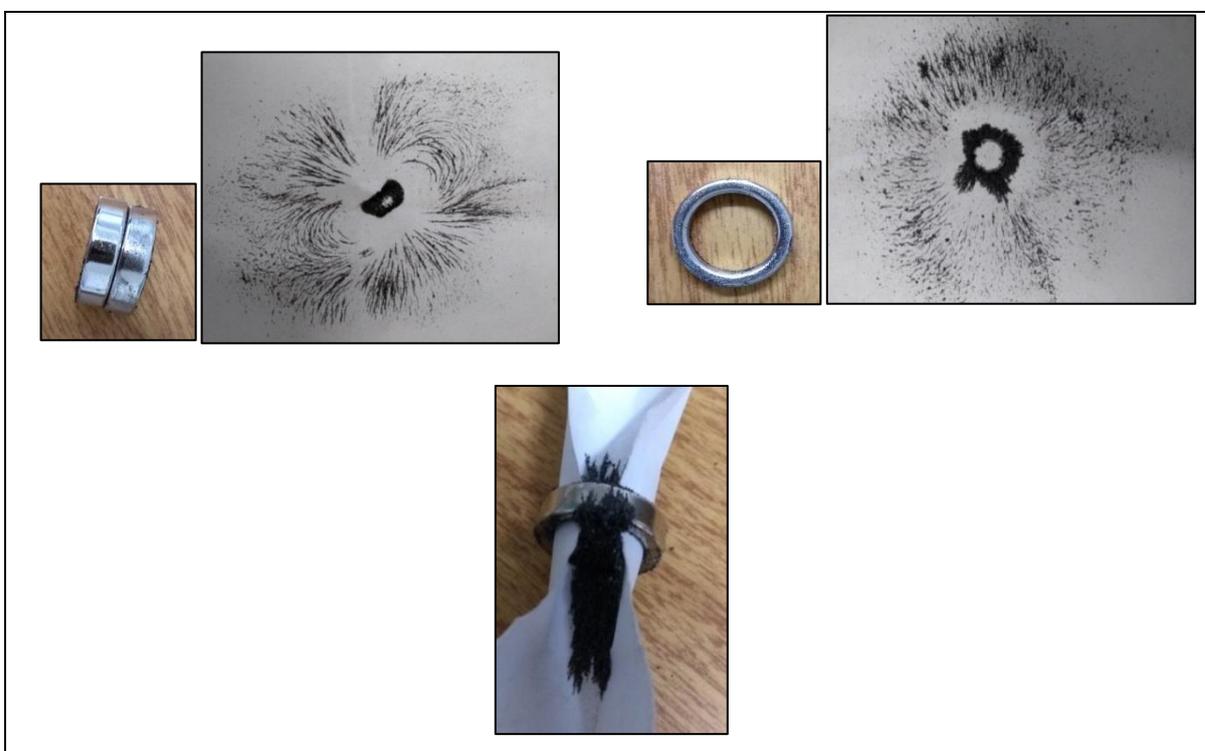


Figura 4.27 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm e suas respectivas linhas de campo magnético em diferentes posições.

Com 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético, correspondendo a 24 h de recirculação do efluente sintético no biorreator, os valores de concentração de Cr (VI), Cr total, Cr (III) e COT foram quantificados para ambos biorreatores. As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam os valores de concentração para cromo e COT.

A concentração final de Cr (VI) para o biorreator com campo, após 24 h, foi $0,039 \pm 0,01 \text{ mg/L}$ e para o biorreator sem campo $0,04 \pm 0,01 \text{ mg/L}$. E a concentração final de Cr total

para o biorreator com campo foi de $47,9 \pm 1,9$ mg/L e para o biorreator sem campo $57,8 \pm 2,4$ mg/L. Para COT a concentração final no biorreator com campo foi $1765 \pm 11,5$ mg/L e para o biorreator sem campo $1829 \pm 14,6$ mg/L.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a $12,7$ mg/L.h e $12,5$ mg/L.h para 8 h de processo nos biorreatores com e sem campo magnético, respectivamente.

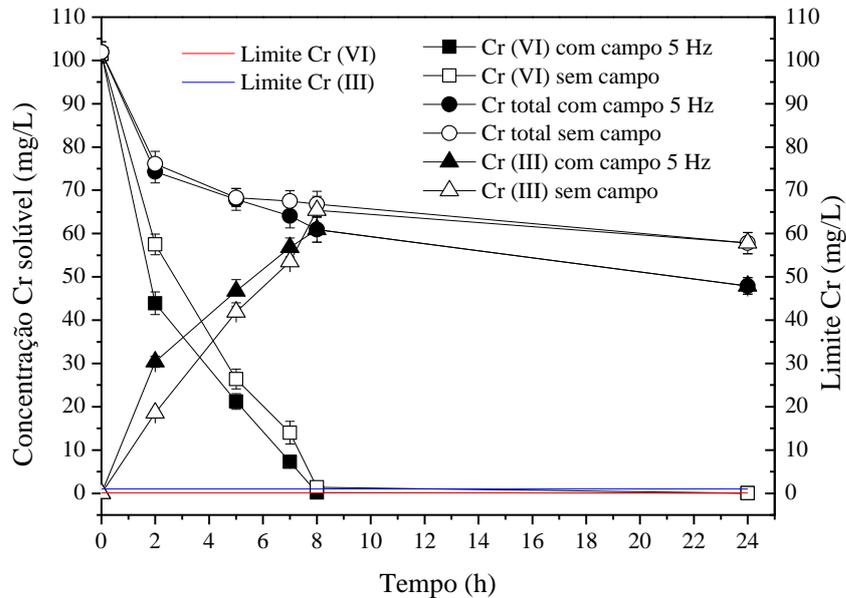


Figura 4.28 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

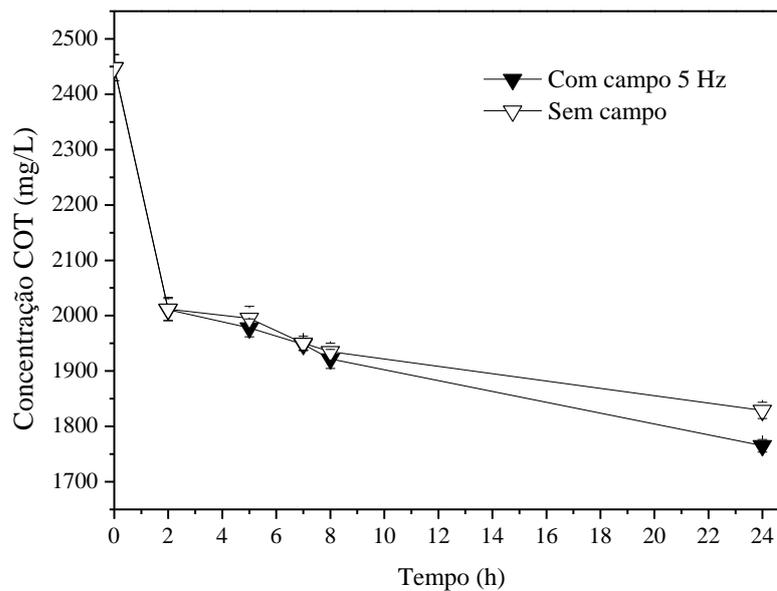


Figura 4.29 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

Em ambos os biorreatores, com e sem campo magnético, a remoção de Cr (VI) foi de aproximadamente 100% ao final do processo (Figura 4.30).

Com 24 h de recirculação do efluente sintético nos biorreatores, para o Cr total, a remoção no biorreator com campo atingiu $53,0 \pm 0,7$ % e no sem campo $43,3 \pm 1,1$ %, apresentando aumento percentual com campo obtido de 22,4 %. A remoção de COT foi de $27,9 \pm 1,0$ % para o biorreator com campo e de $25,2 \pm 0,3$ % para o biorreator sem campo. O aumento percentual com campo obtido foi de 10,7 %.

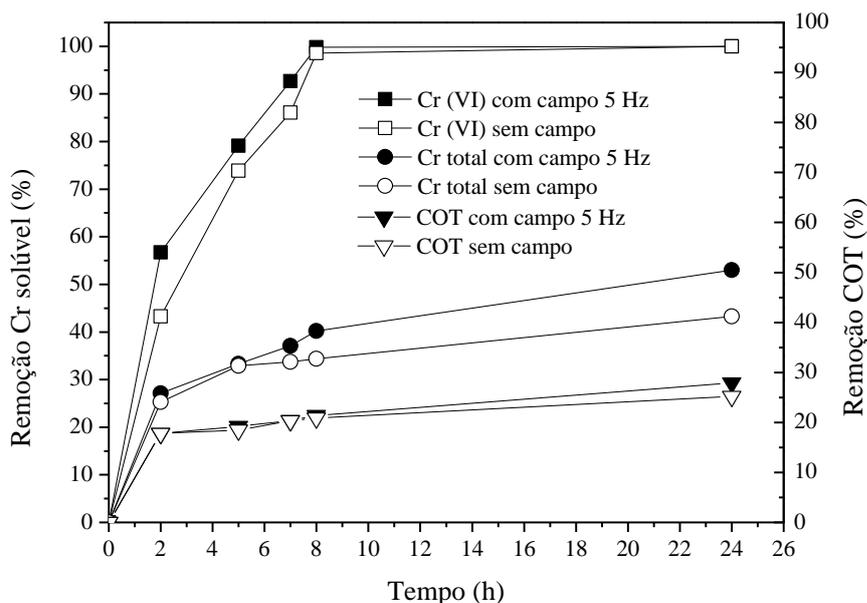


Figura 4.30 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

A contagem de células viáveis avaliou a resistência dos micro-organismos ao campo magnético. A contagem de colônias mostrou a mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo, sendo $6,0 \times 10^{11} \pm 1,1$ UFC/mL e $7,0 \times 10^{11} \pm 0,5$ UFC/mL ao final dos experimentos, respectivamente (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 – Contagem de colônias para os experimentos nas frequências de campo de 5 Hz e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$7,1 \times 10^{11} \pm 0,8$	$6,2 \times 10^{11} \pm 1,0$
24	$7,0 \times 10^{11} \pm 0,5$	$6,0 \times 10^{11} \pm 1,1$

Assim como nos ensaios anteriores, apesar dos resultados da contagem de viáveis não terem indicado crescimento celular, as remoções de cromo e COT foram mais efetivas no biorreator com campo magnético em relação ao biorreator sem campo.

4.9. Biorreatores: Configuração VII

Nesta configuração o biorreator foi confeccionado com 40 ímãs de neodímio de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm operando com tempo de recirculação do efluente sintético de 24 h e tempo de campo magnético de 3 h e 46 min. A frequência utilizada foi de 5 Hz, a intensidade do campo magnético foi de 15,9 mT e o fluxo magnético foi de $8,2 \text{ Wb/mm}^2$. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.31.

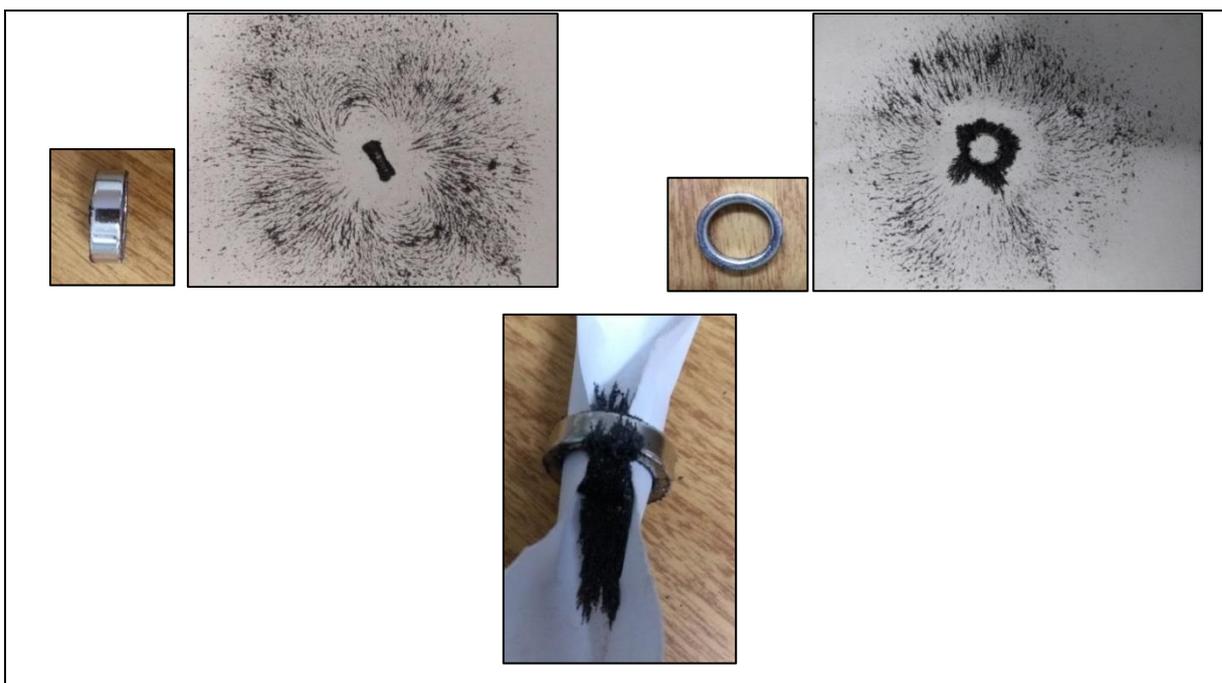


Figura 4.31 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm singulares e suas respectivas linhas de campo magnético.

Os valores de concentração de Cr (VI), Cr total, Cr (III) e COT foram determinados para ambos biorreatores e estão apresentados nas Figuras 4.32 e 4.33.

A concentração final de Cr (VI) no biorreator com campo foi de $0,027 \pm 0,001 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $0,028 \pm 0,0005 \text{ mg/L}$. E a concentração final de Cr total no biorreator com campo foi $37,5 \pm 1,8 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo foi $48,8 \pm 1,9 \text{ mg/L}$. Já a

concentração final de COT foi $1802 \pm 19,1$ mg/L e $1905 \pm 11,1$ mg/L nos biorreatores com e sem campo magnético.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a $14,4$ mg/L.h para 7 h de processo em ambos biorreatores, com e sem campo magnético.

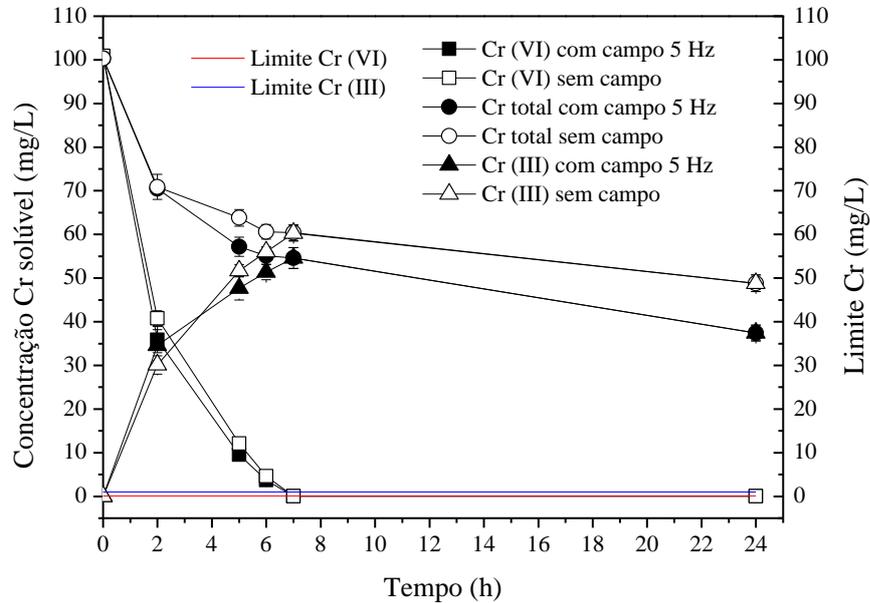


Figura 4.32 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

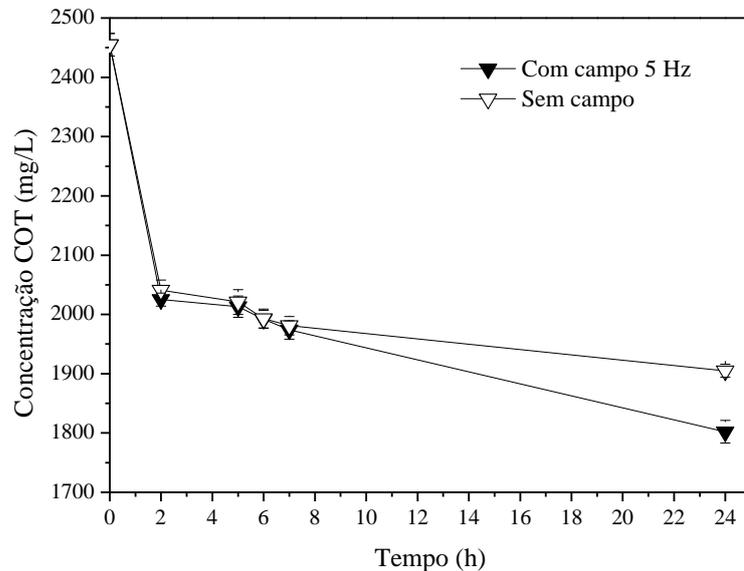


Figura 4.33 – Valores de concentração de COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

Para os biorreatores com e sem campo magnético, a remoção de Cr (VI) foi de aproximadamente 100% ao final do processo. A remoção de Cr total após 24 h foi maior no biorreator com campo magnético, $62,6 \pm 1,7 \%$, e para o sem campo a remoção foi de $51,3 \pm 2,1 \%$, obtendo aumento percentual com campo de $22,0 \%$. A remoção de COT foi de $26,6 \pm 0,4\%$ para o biorreator com campo e de $22,4 \pm 0,9 \%$ para o biorreator sem campo (Figura 4.34). O aumento percentual com campo correspondeu a $18,7 \%$.

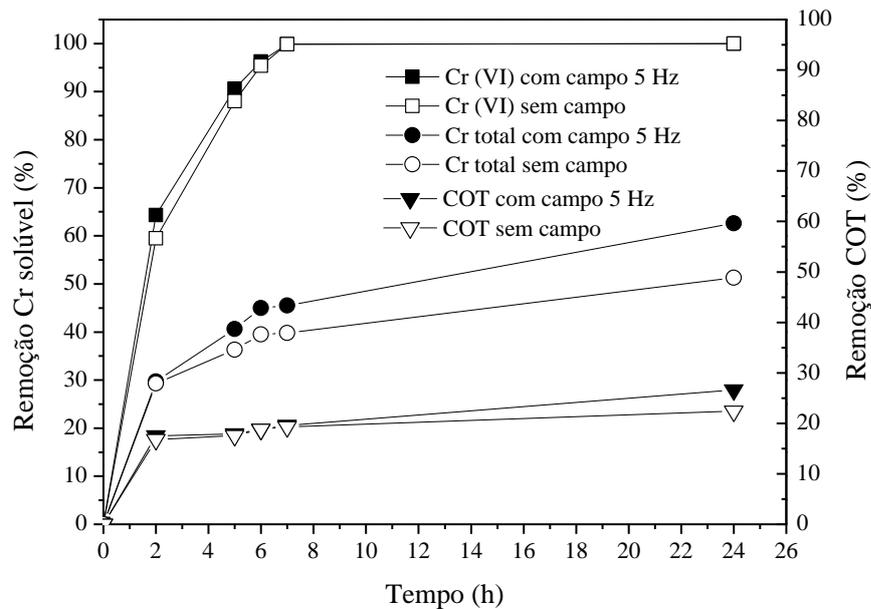


Figura 4.34 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para a frequência de campo magnético de 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 3 h e 46 min de aplicação de campo magnético.

A Tabela 4.11 apresenta a contagem de células viáveis que avaliou a resistência dos micro-organismos ao campo magnético. A contagem de colônias indicou a mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo, sendo $5,1 \times 10^{11} \pm 1,4$ UFC/mL e $6,0 \times 10^{11} \pm 1,1$ UFC/mL ao final dos experimentos, respectivamente.

Tabela 4.11 – Contagem de colônias para os experimentos com campo na frequência de 5 Hz e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético (5 Hz)
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$5,9 \times 10^{11} \pm 1,2$	$5,0 \times 10^{11} \pm 1,4$
24	$6,0 \times 10^{11} \pm 1,1$	$5,1 \times 10^{11} \pm 1,4$

Ainda que os resultados da contagem de colônias não tenham indicado morte celular, as remoções de cromo e COT foram mais efetivas no biorreator com campo magnético em comparação ao biorreator sem campo.

4.10. Biorreatores: Configuração VIII

O biorreator tubular, nesta configuração, foi construído com 40 ímãs de neodímio de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm, operando com intensidade de campo magnético de 15,1 mT e fluxo magnético de $7,8 \text{ Wb/mm}^2$ e com 24 h de recirculação do efluente sintético, correspondendo a um tempo de campo magnético de 1 h e 53 min. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.35.

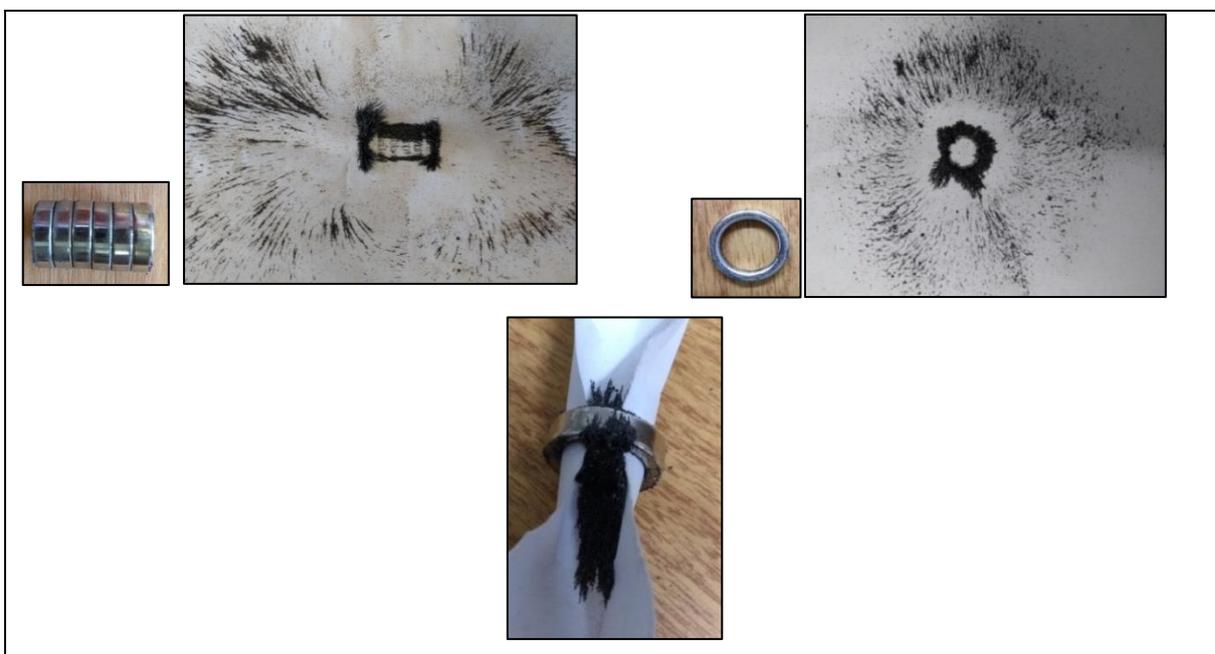


Figura 4.35 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm sem espaçamento entre eles e suas respectivas linhas de campo magnético.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam os valores de concentração de Cr (VI), Cr total, Cr (III) e COT para os dois biorreatores.

A concentração final de Cr (VI) foi $0,031 \pm 0,0005 \text{ mg/L}$ para o biorreator com campo e $0,035 \pm 0,001 \text{ mg/L}$ para o biorreator sem campo. Já a concentração final de Cr total para o biorreator com campo ficou em $45,8 \pm 0,8 \text{ mg/L}$ e para o biorreator sem campo $52,4 \pm 1,1 \text{ mg/L}$.

A concentração final de COT no biorreator com campo foi $1798 \pm 22,5$ mg/L e no biorreator sem campo $1889 \pm 14,7$ mg/L.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a $12,6$ mg/L.h para 8 h de processo em ambos biorreatores, com e sem campo magnético.

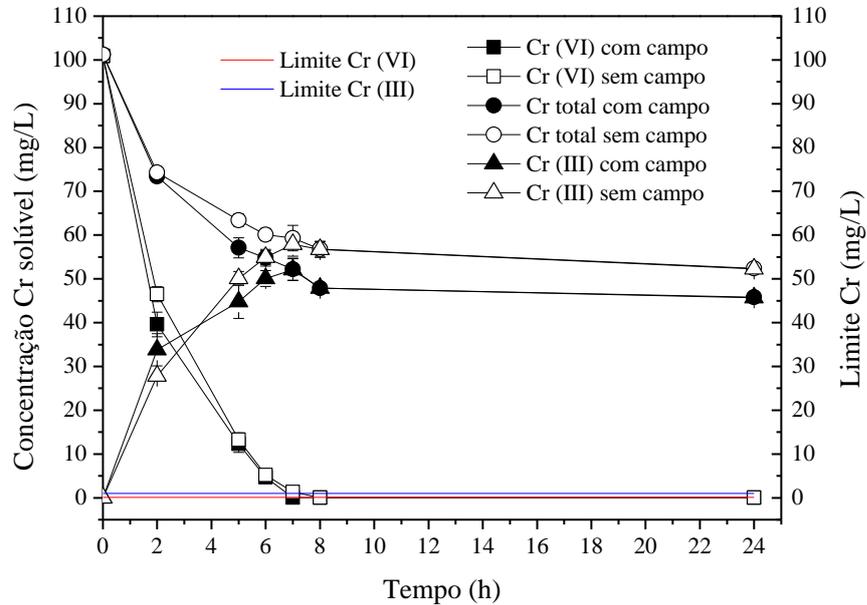


Figura 4.36 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.

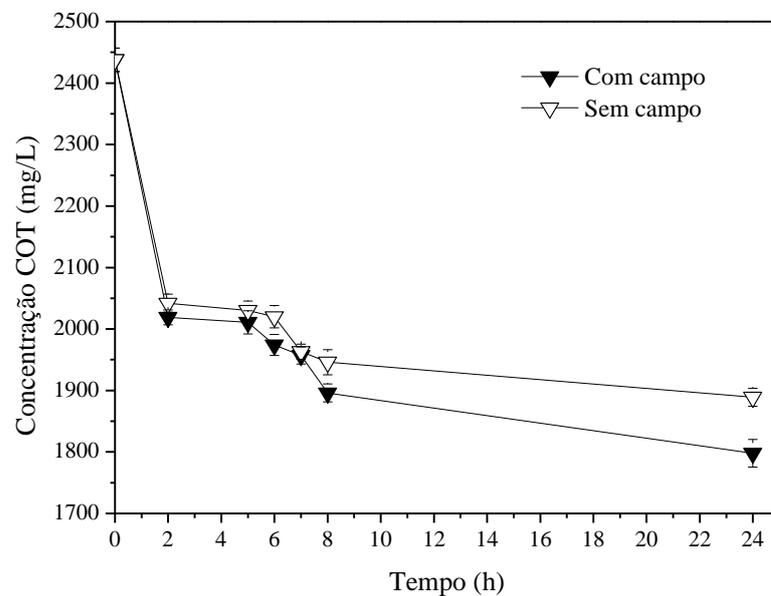


Figura 4.37 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.

A remoção de Cr (VI) atingiu aproximadamente 100% ao final do processo para os dois biorreatores. Ao final do experimento (24 h) o biorreator com campo apresentou $54,7 \pm 1,4$ % de remoção de Cr total. Para o biorreator sem campo a remoção de Cr total foi de $48,2 \pm 1,0$ %. A remoção de COT foi de $26,2 \pm 1,5$ % para o biorreator com campo e de $22,5 \pm 0,2$ % para o biorreator sem campo (Figura 4.38). A remoção de Cr total com campo magnético foi 13,5 % superior que no experimento sem campo e a remoção de COT com campo 16,4 % superior que no experimento sem campo.

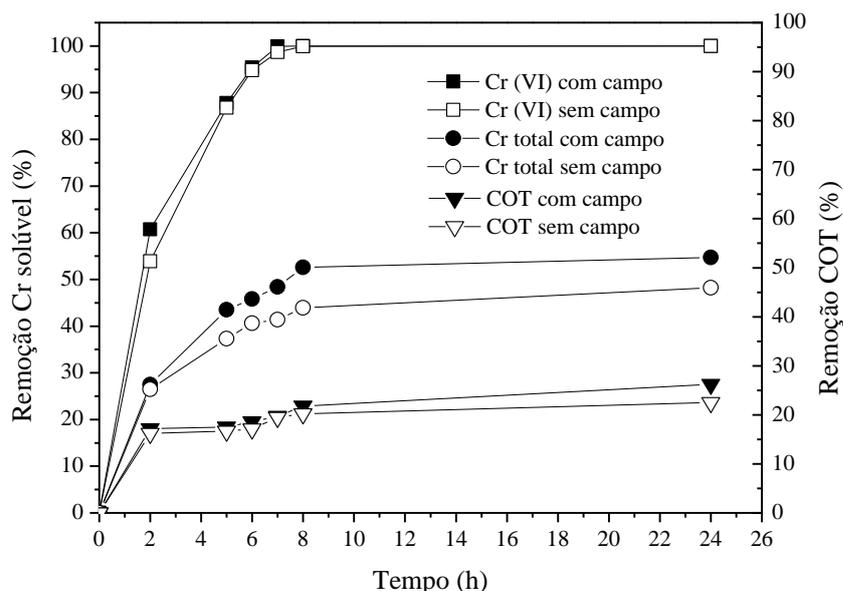


Figura 4.38 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo para 24 h de operação e 1 h e 53 min de aplicação de campo magnético.

A Tabela 4.12 apresenta a contagem de células viáveis para os experimentos com aplicação de campo magnético e sem campo, sendo $7,9 \times 10^{11} \pm 0,9$ UFC/mL e $6,3 \times 10^{11} \pm 1,0$ UFC/mL ao final dos experimentos, respectivamente.

Tabela 4.12 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$6,0 \times 10^{11} \pm 0,9$	$8,0 \times 10^{11} \pm 0,7$
24	$6,3 \times 10^{11} \pm 1,0$	$7,9 \times 10^{11} \pm 0,9$

A contagem de colônias indicou a mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo, porém, com maior remoção de cromo quando os micro-organismos foram submetidos ao campo magnético.

4.11. Biorreatores: Configuração IX

Nesta configuração, foram utilizados 40 ímãs de neodímio de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm para a geração do campo magnético no biorreator tubular. A frequência foi de 5 Hz, a intensidade de campo magnético foi de 57,8 mT e o fluxo magnético foi de 29,9 Wb/mm². A recirculação do efluente sintético ocorreu apenas na parte externa dos ímãs durante 24 h e 6 h e 18 min de exposição ao campo magnético. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são mostradas na Figura 4.39.

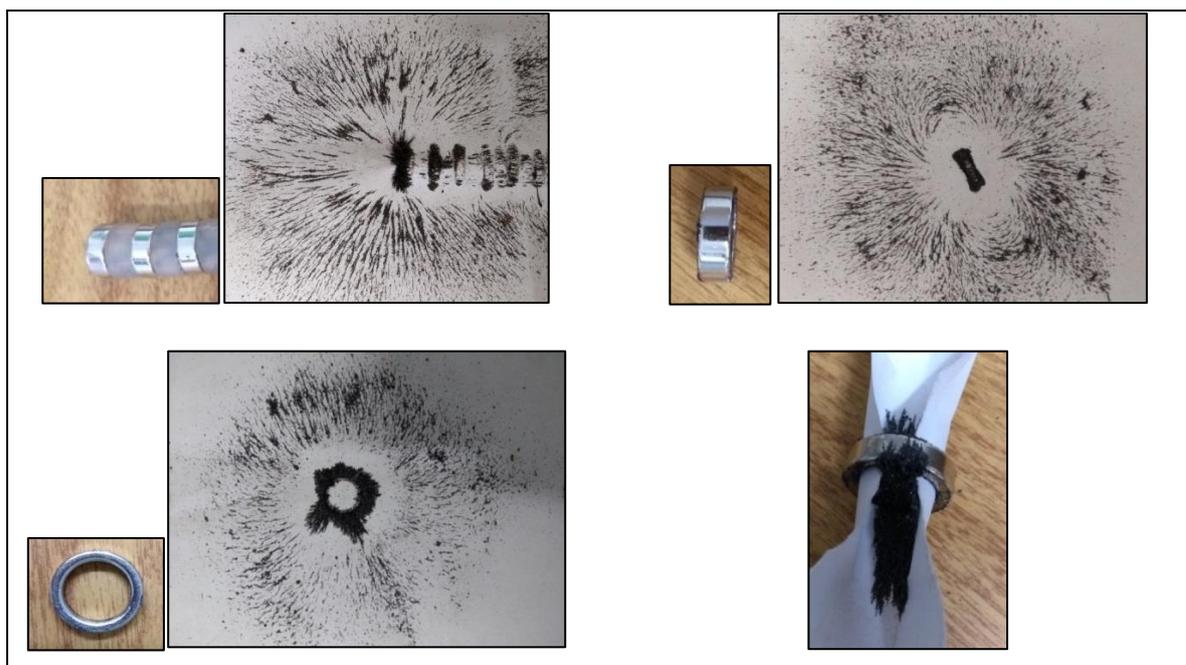


Figura 4.39 – Ímãs de neodímio DI: 14 mm, DE: 19 mm e largura 5 mm e suas respectivas linhas de campo magnético.

As concentrações de cromo e COT foram determinadas ao final dos experimentos e são apresentadas nas Figuras 4.40 e 4.41.

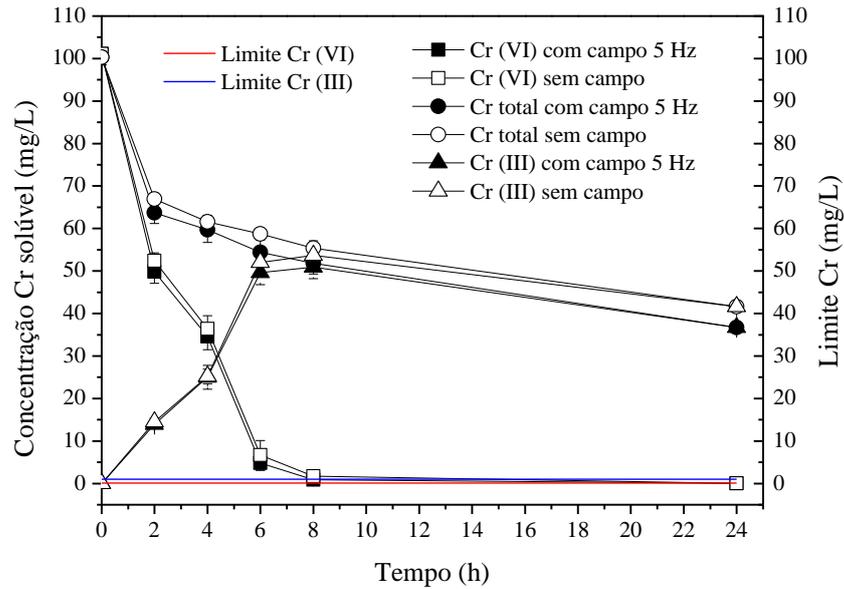


Figura 4.40 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.

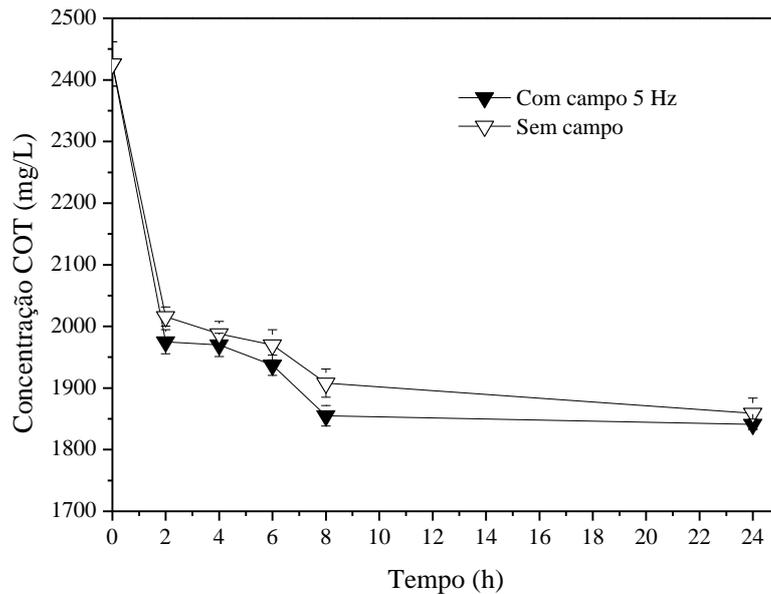


Figura 4.41 – Valores de concentração de COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.

Ao final dos experimentos a concentração de Cr (VI) no biorreator com campo foi $0,033 \pm 0,005$ mg/L e no biorreator sem campo $0,038 \pm 0,003$ mg/L. Já a concentração final de Cr total no biorreator com campo foi $36,7 \pm 0,6$ mg/L e no biorreator sem campo $41,6 \pm 1,3$ mg/L. Para o COT a concentração final no biorreator com campo foi $1841 \pm 8,6$ mg/L e no biorreator sem campo $1859 \pm 24,6$ mg/L.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a 12,5 mg/L.h e 12,4 mg/L.h para 8 h de processo nos biorreatores com e sem campo magnético, respectivamente.

A remoção de Cr (VI) foi de aproximadamente 100% para os dois biorreatores, com e sem campo magnético. Para o Cr total a remoção foi de $63,4 \pm 1,2$ % no biorreator com campo e no biorreator sem campo $58,5 \pm 1,0$ %. O aumento percentual com campo obtido foi de 8,4 %. E a remoção de COT para o biorreator com campo foi de $24,0 \pm 1,2$ % e para o biorreator sem campo $23,3 \pm 1,2$ % (Figura 4.42), com aumento percentual com campo de 3,0 %.

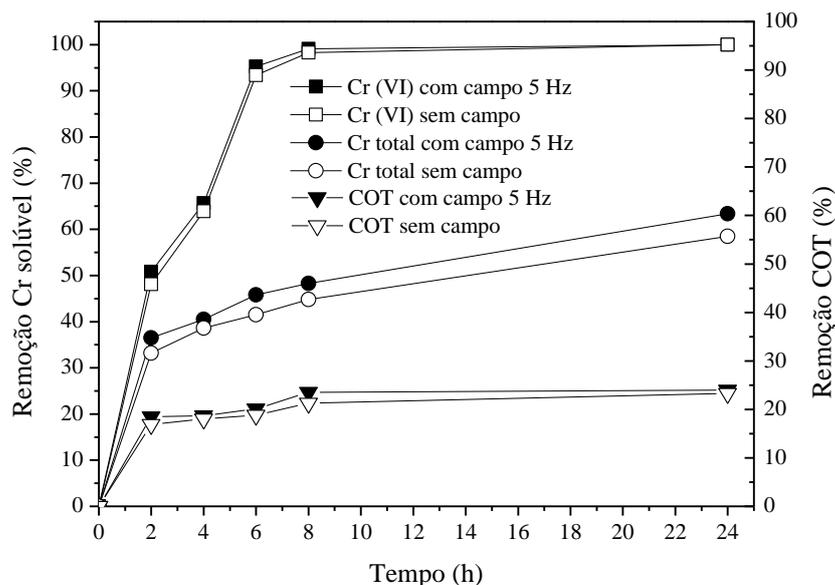


Figura 4.42 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 6 h e 18 min de aplicação de campo magnético.

A contagem de células viáveis para os experimentos com aplicação de campo magnético e sem campo é apresentada na Tabela 4.13, com $8,0 \times 10^{11} \pm 0,7$ UFC/mL para ambos os biorreatores ao final dos experimentos.

Tabela 4.13 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.

Tempo (h)	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético
	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$7,3 \times 10^{11} \pm 1,0$	$7,2 \times 10^{11} \pm 1,1$
24	$8,0 \times 10^{11} \pm 0,7$	$8,0 \times 10^{11} \pm 0,7$

A mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo foi observada pela contagem de colônias, mas houve maior remoção de cromo quando os microorganismos foram expostos ao campo magnético.

4.12. Biorreatores: Configuração X

Nesta configuração, o biorreator da configuração IX foi utilizado, porém, com o efluente sintético recirculando internamente e externamente aos ímãs durante 24 h e 7 h e 48 min de aplicação do campo magnético. A frequência de campo foi de 5 Hz, a intensidade do campo magnético foi 15,9 mT e o fluxo magnético $8,2 \text{ Wb/mm}^2$ na circulação interna e 57,8 mT e $29,9 \text{ Wb/mm}^2$ na circulação externa. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs de neodímio de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm são mostradas na Figura 4.39.

As concentrações de cromo e COT são mostradas nas Figuras 4.43 e 4.44. A concentração final de Cr (VI) no biorreator com campo foi $0,031 \pm 0,002 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $0,045 \pm 0,01 \text{ mg/L}$. E a concentração final de Cr total no biorreator com campo foi $26,2 \pm 1,0 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $38,4 \pm 2,9 \text{ mg/L}$. Para o COT a concentração final no biorreator com campo foi $1826 \pm 25,7 \text{ mg/L}$ e no biorreator sem campo $1868 \pm 25,1 \text{ mg/L}$.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a $12,6 \text{ mg/L.h}$ e $12,5 \text{ mg/L.h}$ para 8 h de processo nos biorreatores com e sem campo magnético, respectivamente.

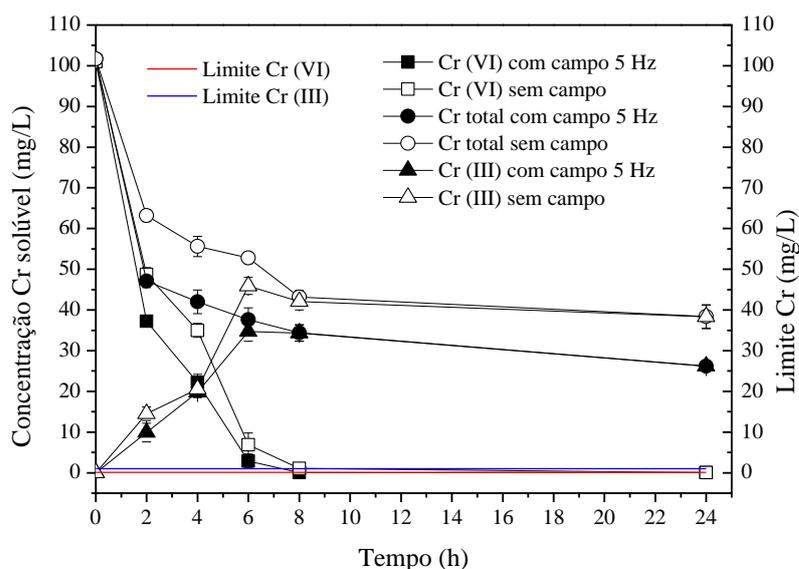


Figura 4.43 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

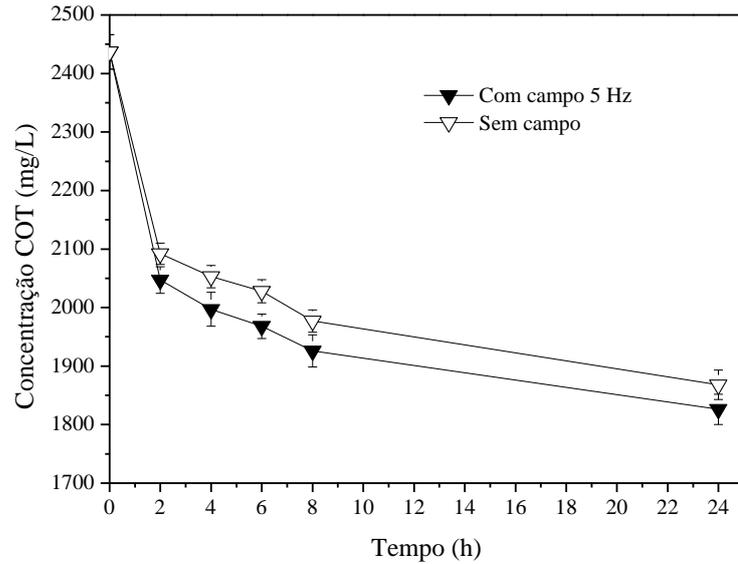


Figura 4.44 – Valores de concentração de COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

A remoção de Cr (VI) foi aproximadamente 100% para ambos biorreatores com e sem campo, após 24 h. Para Cr total a remoção foi de $74,2 \pm 1,2$ % no biorreator com campo e para o biorreator sem campo $62,3 \pm 2,5$ %. A remoção de COT para o biorreator com campo foi de $25,1 \pm 1,5$ % e para o biorreator sem campo $23,3 \pm 1,8$ % (Figura 4.45). A remoção de Cr total com campo magnético foi 19,1 % superior que no experimento sem campo e a remoção de COT com campo 7,7 % superior que no experimento sem campo.

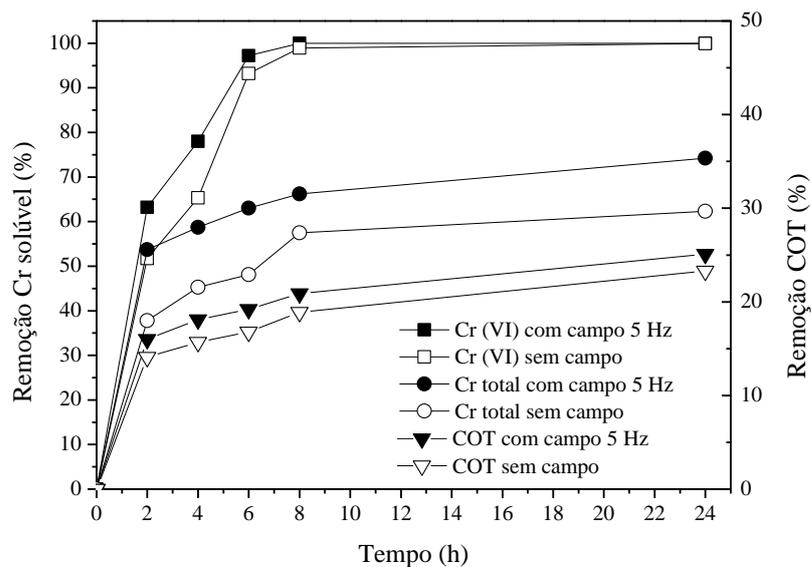


Figura 4.45 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético em 5 Hz e sem campo para 24 h de operação e 7 h e 48 min de aplicação de campo magnético.

A Tabela 4.14 apresenta a contagem de células viáveis para os experimentos com aplicação de campo magnético e sem campo. Para o biorreator com campo foi $5,9 \times 10^{11} \pm 1,2$ UFC/mL e para o biorreator sem campo $5,0 \times 10^{11} \pm 1,0$ UFC/mL ao final dos experimentos.

Tabela 4.14 – Contagem de colônias para os experimentos com campo e sem campo.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$4,5 \times 10^{11} \pm 1,0$	$4,1 \times 10^{11} \pm 1,2$
24	$5,0 \times 10^{11} \pm 1,0$	$5,9 \times 10^{11} \pm 1,2$

A mesma ordem de grandeza na contagem de colônias foi observada para os experimentos com e sem a presença de campo magnético.

4.13. Biorreatores: Configuração XI

O biorreator com campo magnético desta configuração foi construído com 1 ímã de neodímio de diâmetro interno 2 cm, diâmetro externo 3 cm e largura 1 cm. A intensidade do campo magnético foi de 250 mT e o fluxo magnético foi de $392,5 \text{ Wb/mm}^2$. O tempo de processo e aplicação de campo magnético corresponderam a 24 h. As linhas de campo magnético geradas pelos ímãs são apresentadas na Figura 4.46.



Figura 4.46 – Ímãs de neodímio DI: 2 cm, DE: 3 cm e largura 1 cm e suas respectivas linhas de campo magnético.

As concentrações de cromo e COT são apresentadas nas Figuras 4.47 e 4.48. A concentração final de Cr (VI) para o biorreator com campo foi $0,023 \pm 0,001$ mg/L e para o biorreator sem campo $0,028 \pm 0,0005$ mg/L. Já a concentração final de Cr total foi $40,9 \pm 1,0$ mg/L e $43,8 \pm 0,4$ mg/L para os biorreatores com e sem campo, respectivamente. A concentração final de COT no biorreator com campo foi $1823 \pm 22,1$ mg/L e no biorreator sem campo $1834 \pm 29,0$ mg/L.

A taxa de remoção de Cr (VI) correspondeu a $20,0$ mg/L.h para 5 h de processo em ambos os biorreatores, com e sem campo magnético.

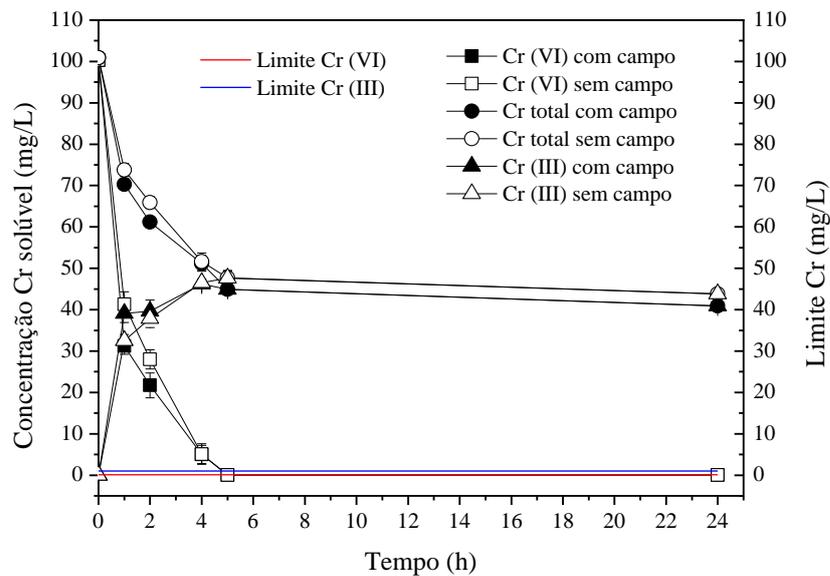


Figura 4.47 – Valores de concentração de Cr (VI), Cr total e Cr (III) para campo magnético e sem campo.

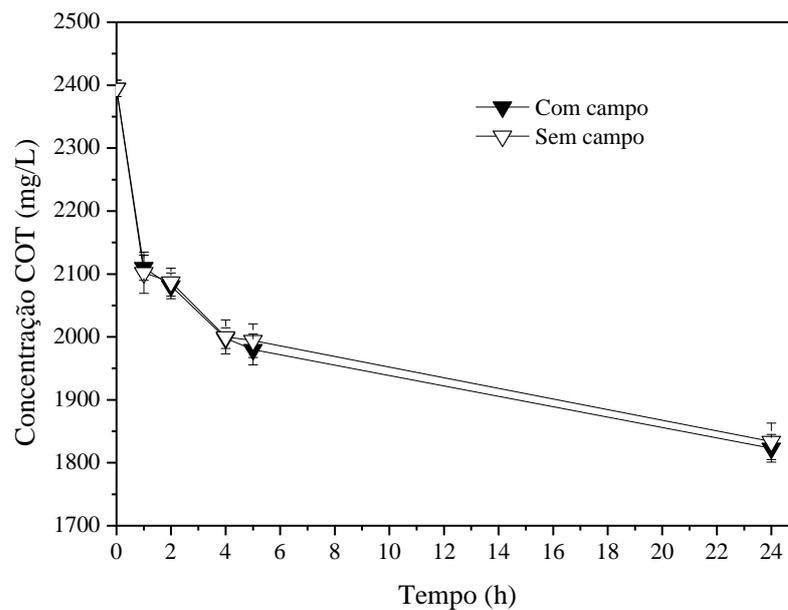


Figura 4.48 – Valores de concentração de COT para campo magnético e sem campo.

A remoção de Cr (VI) de $99,98 \pm 9,7 \times 10^{-4} \%$ e $99,97 \pm 5,0 \times 10^{-4} \%$ foi alcançada com 5 h de operação para os biorreatores com e sem campo magnético. Para o Cr total verifica-se, que com 24 h de aplicação do campo magnético a remoção foi de $59,4 \pm 0,5 \%$ para o biorreator com campo e para o biorreator sem campo $56,5 \pm 0,2 \%$, apresentando aumento percentual com campo de 5,1 %. E a remoção de COT atingiu $23,8 \pm 0,5 \%$ e $23,4 \pm 1,6 \%$ nos biorreatores com e sem campo magnético, respectivamente (Figura 4.49). O aumento percentual com campo obtido foi de 1,7 %.

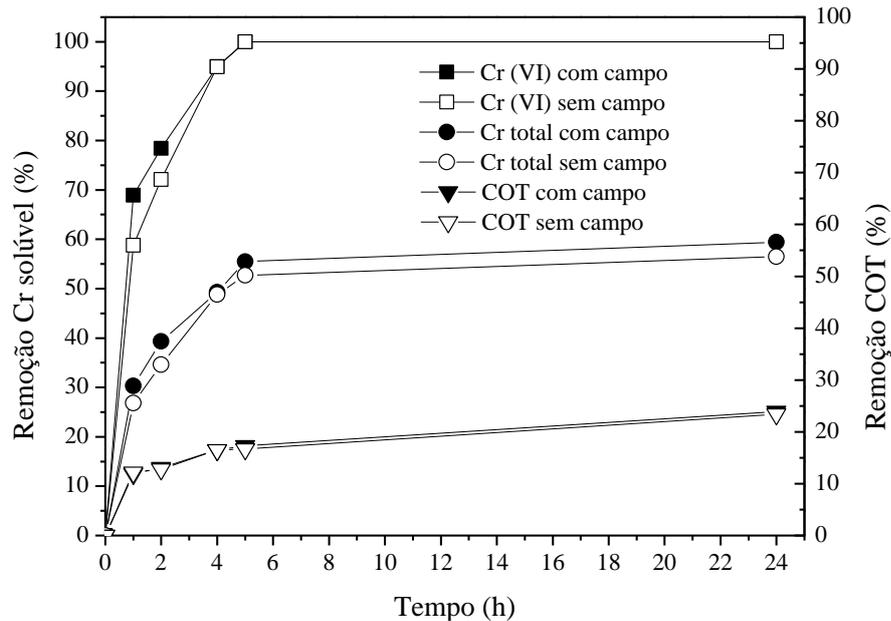


Figura 4.49 – Valores de remoção de Cr (VI), Cr total e COT para campo magnético e sem campo.

A Tabela 4.15 apresenta a contagem de células viáveis, indicando mesma ordem de grandeza na concentração de biomassa após o período de incubação das placas, $3,0 \times 10^{11} \pm 0,8$ UFC/mL com aplicação de campo e $4,2 \times 10^{11} \pm 0,7$ UFC/mL sem aplicação de campo.

Tabela 4.15 – Contagem de colônias para os experimentos com e sem campo magnético.

	Biorreator sem campo magnético	Biorreator com campo magnético
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$3,7 \times 10^{11} \pm 0,9$	$4,3 \times 10^{11} \pm 1,0$
5	$4,2 \times 10^{11} \pm 0,7$	$3,0 \times 10^{11} \pm 0,8$

A contagem de colônias apresentou mesma ordem de grandeza para os experimentos com e sem a presença de campo magnético.

4.14. Melhores resultados para as configurações de biorreatores

As melhores remoções de Cr (VI), Cr total e COT nos experimentos realizados podem ser atribuídas aos efeitos gerados pelo campo magnético. Observa-se pela Tabela 4.16 que todas as configurações de biorreatores alcançaram aproximadamente 100% de remoção do Cr (VI), exceto o teste preliminar (configuração I) e configuração II nas frequências de 3 e 10 Hz, porém com tempos de processo e tempos de aplicação de campo magnético diferentes.

Ao comparar as concentrações de Cr (VI) no efluente sintético, ao final dos experimentos com os biorreatores, com o valor máximo para lançamento do Cr (VI) em corpo receptor de 0,1 mg/L, segundo a resolução CONAMA 430/2011, verifica-se que as concentrações de Cr (VI) dos experimentos estão abaixo do limite estabelecido (BRASIL, 2011). Para o Cr total (Cr (III)), devido a redução do Cr (VI) após 24 h de processo) todas as concentrações ficaram acima do permitido pela resolução CONAMA 430/2011, cujo limite para cromo trivalente é 1,0 mg/L (BRASIL, 2011) (Tabela 4.16).

A Figura 4.50 apresenta a relação entre a remoção de Cr total, intensidade de campo magnético e tempo de aplicação de campo para as configurações de biorreatores avaliadas com frequência de 5 Hz e apenas intensidade de campo.

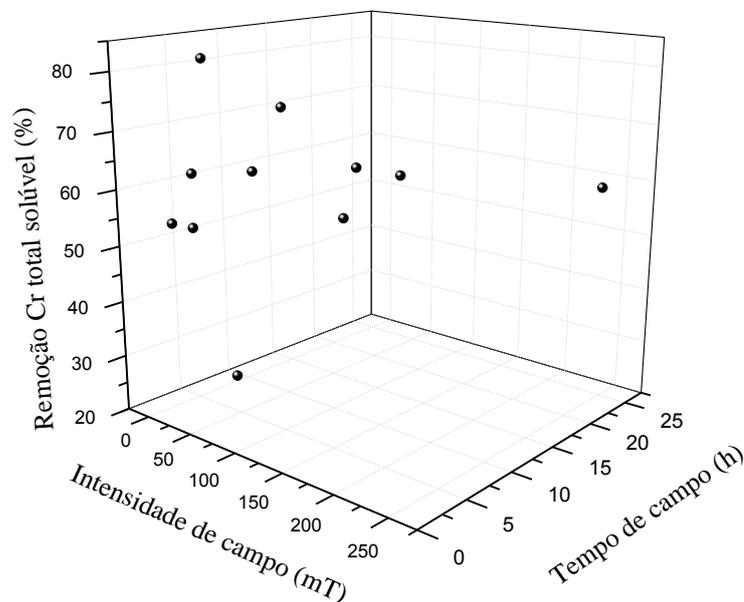


Figura 4.50 – Valores de remoção de Cr total, intensidade de campo e tempo de campo para os biorreatores na frequência de 5 Hz e com apenas intensidade de campo.

Tabela 4.16 – Resumo das configurações dos biorreatores.

Configuração	ICM (mT)	Flu (Wb/mm ²)	F (Hz)	TCM (h)	CF Cr (VI) (mg/L)	C Cr (VI) Leg (mg/L)	CF Cr total (mg/L)	C Cr (III) Leg (mg/L)	Cr (VI) (%)	Cr total (%)	COT (%)	TRM Cr (VI) (h)	TR (mgCr(VI)/L.h)
I- 6 grupos de 20 ímãs	16,2	0,65	2,5 5	7 h e 32 min	C 52,2±2,7 S 54,5±3,0 C 39,9±1,8 S 53,5±2,5	0,1	C 90,7±1,8 S 94,8±2,4 C 77,5±1,0 S 91,2±1,1	1,0	C 47,8±2,7 S 45,6±3,0 C 60,1±1,8 S 46,4±2,4	C 10,4±1,6 S 6,4±2,9 C 23,1±1,3 S 9,5±0,4	C 18,9±1,5 S 15,9±0,5 C 26,5±0,6 S 22,5±0,6	C 2 e 8 S 2 e 8	C 12,8 e 4,7 S 11,9 e 4,5 C 12,9 e 4,8 S 12,7 e 4,6
II- 170 ímãs	25	1,0	3 5 10	4 h e 17 min	C 5,3±0,6 S 19,5±0,7 C 0,089±0,07 S 17,7±1,5 C 14,7±1,6 S 23,4±0,8	0,1	C 44,2±1,5 S 55,9±1,8 C 18,0±1,6 S 56,2±2,2 C 51,3±1,5 S 58,0±2,8	1,0	C 94,6±0,6 S 80,4±0,7 C 99,91±0,07 S 82,3±1,6 C 85,4±1,7 S 76,7±0,7	C 56,0±1,4 S 44,3±1,8 C 82,1±1,5 S 44,2±2,3 C 49,1±1,6 S 42,5±2,9	C 16,7±0,7 S 11,1±0,4 C 34,2±2,4 S 11,7±0,5 C 15,3±2,3 S 10,1±0,4	C 3 e 7 S 3 e 7	C 27,1 e 12,9 S 21,3 e 11,2 C 29,3 e 14,2 S 21,8 e 11,7 C 21,9 e 11,8 S 20,9 e 10,9
III- 600 ímãs	90	9,0	5	18 h e 48 min	C 0,04±3,5x10 ⁻³ S 0,05±5,8x10 ⁻³	0,1	C 41,4±1,6 S 58,1±1,7	1,0	C 99,96±3,2x10 ⁻³ S 99,95±5,9x10 ⁻³	C 58,4±1,7 S 41,7±1,5	C 32,8±0,5 S 28,5±0,8	C 9 S 9	C 11,1 S 10,5
IV- 600 ímãs sem espaço	85,4	8,5	-	14 h e 8 min	C 0,04±1,0x10 ⁻³ S 0,05±4,2x10 ⁻³	0,1	C 38,9±0,8 S 52,2±1,6	1,0	C 99,96±1,3x10 ⁻³ S 99,95±3,7x10 ⁻³	C 61,6±0,9 S 48,4±1,4	C 40,8±1,5 S 37,6±0,8	C 9 S 9	C 11,2 S 10,5
V- 40 ímãs	174	17,4	5	3 h e 46 min	C 0,03±1,0x10 ⁻³ S 0,03±2,9x10 ⁻³	0,1	C 39,5±1,0 S 44,6±1,7	1,0	C 99,97±1,0x10 ⁻³ S 99,97±1,9x10 ⁻³	C 61,0±0,8 S 56,0±1,3	C 27,9±0,7 S 25,2±1,1	C 7 S 7	C 14,7 S 14,7
VI- 40 ímãs circulares agrupados em pares	15,4	8,0	5	3 h e 46 min	C 0,04±0,01 S 0,04±0,01	0,1	C 47,9±1,9 S 57,8±2,4	1,0	C 99,96±0,01 S 99,96±0,01	C 53,0±0,7 S 43,3±1,1	C 27,9±1,0 S 25,2±0,3	C 8 S 8	C 12,7 S 12,5
VII- 40 ímãs circulares	15,9	8,2	5	3 h e 46 min	C 0,03±1,1x10 ⁻³ S 0,03±5,7x10 ⁻⁴	0,1	C 37,5±1,8 S 48,8±1,9	1,0	C 99,97±9,6x10 ⁻⁴ S 99,97±7,7x10 ⁻⁴	C 62,6±1,7 S 51,3±2,1	C 26,6±0,4 S 22,4±0,9	C 7 S 7	C 14,4 S 14,4
VIII- 40 ímãs circulares sem espaço	15,1	7,8	-	1 h e 53 min	C 0,03±5,8x10 ⁻⁴ S 0,03±1,1x10 ⁻³	0,1	C 45,8±0,8 S 52,4±1,1	1,0	C 99,97±5,5x10 ⁻⁴ S 99,96±1,5x10 ⁻³	C 54,7±1,4 S 48,2±1,0	C 26,2±1,5 S 22,5±0,2	C 8 S 8	C 12,6 S 12,6
IX- 40 ímãs circulares com recirculação externa	57,8	29,9	5	6 h e 18 min	C 0,03±5,3x10 ⁻³ S 0,04±3,0x10 ⁻³	0,1	C 36,7±0,6 S 41,6±1,3	1,0	C 99,97±5,3x10 ⁻³ S 99,97±3,1x10 ⁻³	C 63,4±1,2 S 58,5±1,0	C 24,1±1,2 S 23,3±1,2	C 8 S 8	C 12,5 S 12,4
X- 40 ímãs circulares com recirculação interna e externa	15,9 e 57,8	8,2 e 29,9	5	7 h e 48 min	C 0,03±2,0x10 ⁻³ S 0,04±0,01	0,1	C 26,2±1,0 S 38,4±2,9	1,0	C 99,97±1,9x10 ⁻³ S 99,95±0,01	C 74,2±1,2 S 62,3±2,5	C 25,1±1,5 S 23,3±1,8	C 8 S 8	C 12,6 S 12,5
XI- 1 ímã circular	250	392,5	-	24 h	C 0,02±1,0x10 ⁻³ S 0,03±5,8x10 ⁻⁴	0,1	C 40,9±1,0 S 43,8±0,4	1,0	C 99,98±9,7x10 ⁻⁴ S 99,97±5,0x10 ⁻⁴	C 59,4±0,5 S 56,5±0,2	C 23,8±0,5 S 23,4±1,6	C 5 S 5	C 20,0 S 20,0

ICM – intensidade de campo magnético; Flu – fluxo magnético; F – frequência de campo magnético; TCM – tempo de aplicação de campo magnético; CF Cr (VI) – concentração final de Cr (VI) após 24 h de recirculação do efluente sintético; C Cr (VI) Leg – concentração máxima de Cr (VI) para lançamento no rio estabelecida pela legislação; CF Cr total – concentração final de Cr total após 24 h de recirculação do efluente sintético; C Cr (III) Leg – concentração máxima de Cr (III) para lançamento no rio estabelecida pela legislação; Cr (VI) (%) – remoção de Cr (VI) após 24 h de recirculação do efluente sintético; Cr total (%) – remoção de Cr total após 24 h de recirculação do efluente sintético; COT (%) – remoção de COT após 24 h de recirculação do efluente sintético; TRM Cr (VI) – tempo de remoção máxima de Cr (VI); TR- taxa de remoção de Cr (VI); C – com campo magnético; S – sem campo magnético.

Notou-se, após a realização dos experimentos com todas as configurações, que quando o número de ímãs aumentou de 40 (Configuração V, com tamanho 10 mm x 10 mm x 4 mm e intensidade de campo de 174 mT) para 170 (Configuração II, com tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm e intensidade de campo de 25 mT), porém com intensidade do campo magnético menor, a remoção de Cr total foi maior. Entretanto, quando os ímãs aumentaram para 600 (Configuração IV, com tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm e intensidade de campo 85,4 mT) com intensidade maior, a remoção de Cr total voltou a diminuir.

Não foram observadas diferenças significativas para a remoção de Cr (VI) e Cr total nos biorreatores quando dos efeitos da frequência de campo magnético de 5 Hz (Configurações III e VII) e apenas a intensidade de campo magnético (Configurações IV e VIII).

Observa-se pela Tabela 4.16 e pela Figura 4.51 que as remoções de COT ficaram próximas entres as configurações com ímãs circulares (VI, VII, VIII, IX, X e XI). Para os ímãs circulares trabalhou-se com intensidade mais uniforme de campo magnético, visto que o ímã circular envolve todo o diâmetro do biorreator e os ímãs quadrado e retangular ficam somente de dois lados na parede do biorreator (Figuras 4.1, 4.7, 4.15, 4.19, 4.23, 4.27, 4.31, 4.35, 4.39, 4.46). Isto sugere, que o formato dos ímãs está influenciando a remoção de COT, visto que a uniformidade das linhas de campo magnético fica diferente. Entretanto, com 40 ímãs (Configuração V, com tamanho 10 mm x 10 mm x 4 mm) a intensidade de campo magnético maior pode ter contribuído para a baixa remoção de COT.

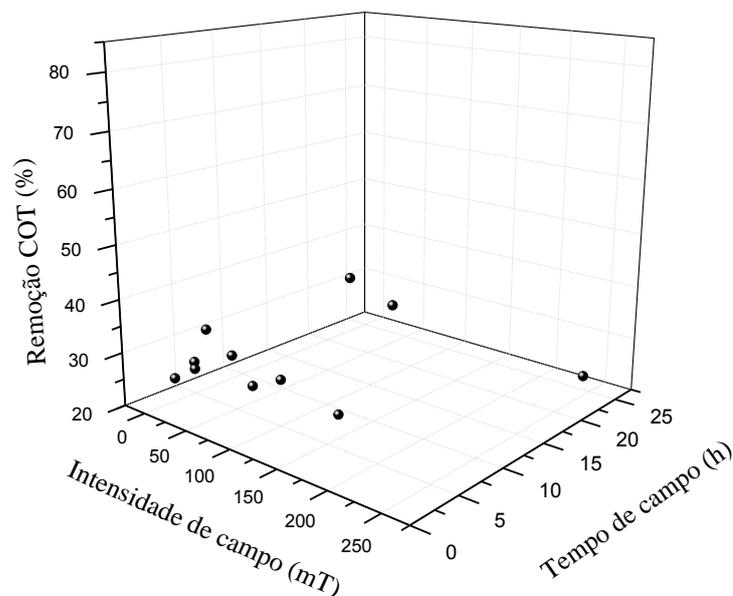


Figura 4.51 – Valores de remoção de COT, intensidade de campo e tempo de campo para os biorreatores na frequência de 5 Hz e com apenas intensidade de campo.

Para maior remoção de Cr total duas boas configurações foram a II e X, e para a remoção de COT a configuração IV.

4.15. Dessorção do cromo

Os experimentos de dessorção do cromo foram realizados nos biorreatores da Configuração IV devido esta configuração ter sido a que melhor reproduziu as remoções de Cr total e COT entre os biorreatores que utilizaram ímãs de neodímio nas primeiras cinco configurações (itens 3.5.1, 3.5.4, 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7).

A Figura 4.52 apresenta as concentrações de Cr (VI) para o experimento A (biorreator com campo magnético e sem troca de meio de cultura), experimento B (biorreator sem campo magnético e sem troca de meio de cultura) e experimento C (erlenmeyer sem troca de meio de cultura) após 120 h de avaliação da dessorção do Cr (VI) em efluente sintético novo para a cultura mista.

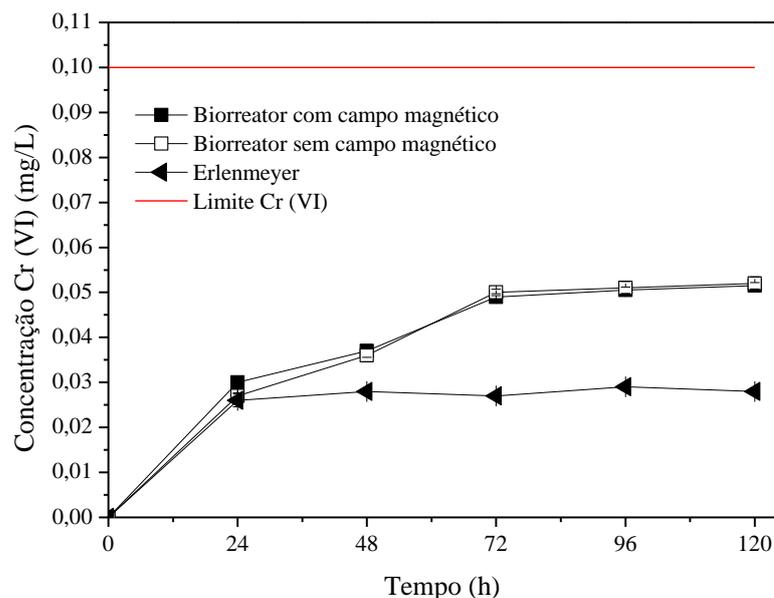


Figura 4.52 – Dessorção de Cr (VI) em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

Observa-se na Figura 4.52, que as concentrações de Cr (VI) dessorvidas não foram significativas, já que pela resolução CONAMA 430/2011 o valor máximo é 0,1 mg/L para o cromo hexavalente (BRASIL, 2011). A maior dessorção ocorreu com 120 h nos biorreatores, sendo $0,05 \pm 7 \times 10^{-4}$ mg/L de Cr (VI) no meio de cultura.

A avaliação da dessorção do Cr total também ocorreu durante as 120 h de processo para os mesmos experimentos. As concentrações de Cr total são mostradas na Figura 4.53. Para o Cr total as concentrações ficaram acima do permitido pela resolução CONAMA 430/2011, para o cromo trivalente é 1,0 mg/L (BRASIL, 2011). A maior dessorção de Cr total foi de $6,9 \pm 0,3$ mg/L com 48 h de processo para o biorreator com campo.

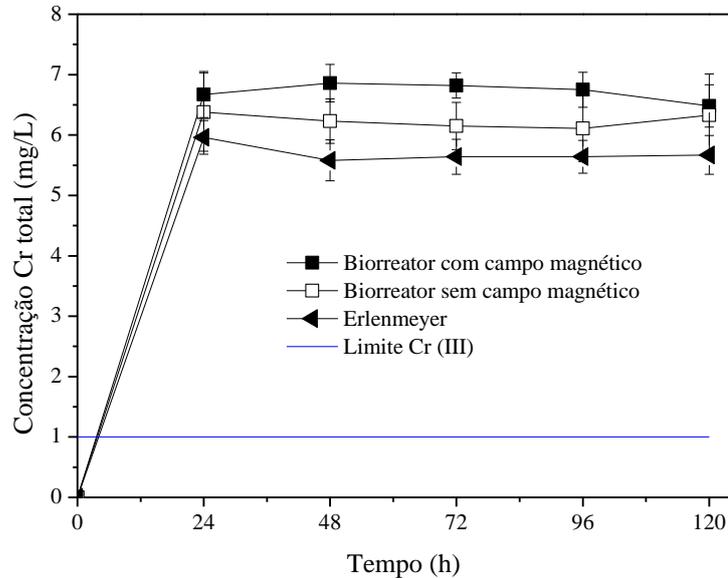


Figura 4.53 – Dessorção de Cr total em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

Durante a avaliação da dessorção do cromo no efluente sintético as concentrações do COT foram observadas para o mesmo intervalo avaliado. A Figura 4.54 apresenta as concentrações de COT para os biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer.

A maior remoção de COT aconteceu no biorreator com campo magnético, com 120 h de processo, sendo a concentração reduzida de $2479 \pm 29,7$ mg/L para $575 \pm 53,7$ mg/L.

Verificou-se, que no erlenmeyer a remoção do COT foi menor, de $2479 \pm 29,7$ mg/L para $1181 \pm 49,5$ mg/L, comparada aos biorreatores. Supõe-se, que isto ocorreu devido à influência das condições de processo, com uniformidade pela agitação e circulação pelos biorreatores, e ao estresse gerado nas células dos micro-organismos pelos biorreatores. Os biorreatores tiveram uma influência maior no processo de remoção do COT, onde os micro-organismos conseguiram elevar o pH mais rápido, comparados aos erlenmeyers, possivelmente devido à formação de bicarbonato.

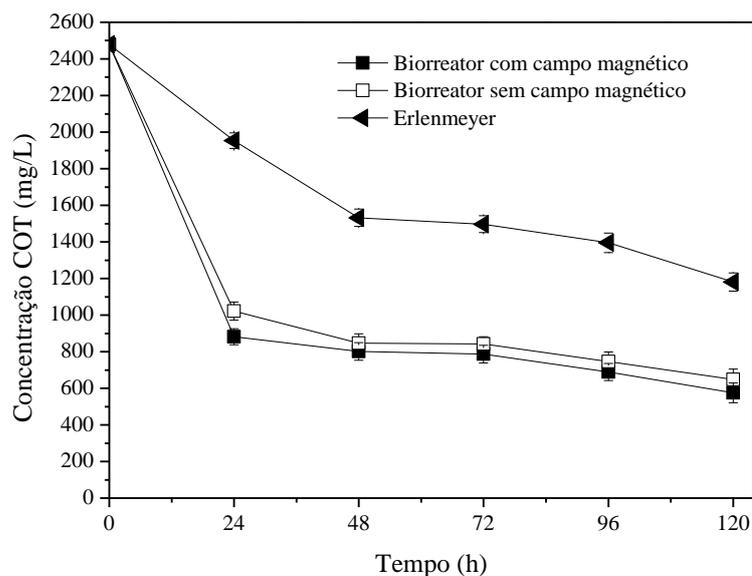


Figura 4.54 – Concentração de COT durante a dessorção do cromo em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

A Tabela 4.17 mostra os valores de pH durante a remoção de Cr (VI) e durante o processo de dessorção do cromo.

Tabela 4.17 – Valores de pH na avaliação da remoção de Cr (VI) e na dessorção do cromo em efluente sintético.

Remoção Cr (VI)			
Tempo de processo (h)	pH		
	BCCM	BSCM	
0	7,0	7,0	
2	7,98	7,79	
4	8,14	7,90	
6	8,15	7,92	
8	8,18	8,01	
9	8,24	8,14	
24	8,81	8,58	

Dessorção do cromo			
Tempo de processo (h)	pH		
	BCCM	BSCM	Erlenmeyer
0	7,0	7,0	7,0
24	8,40	8,17	7,43
48	8,51	8,44	7,99
72	8,78	8,66	8,23
96	8,88	8,70	8,27
120	8,92	8,75	8,29

BCCM - Biorreator com campo magnético; BSCM - Biorreator sem campo magnético.

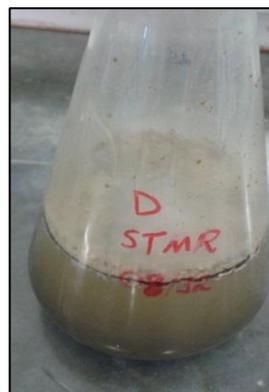
A contagem das células viáveis foi realizada no início e no final (120 h) do período estabelecido para a avaliação da dessorção do cromo no efluente sintético novo. Os resultados são mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Contagem de colônias para os experimentos de dessorção do cromo.

	Biorreator com campo magnético	Biorreator sem campo magnético	Erlenmeyer
Tempo (h)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$1,5 \times 10^{11} \pm 0,8$	$1,6 \times 10^{11} \pm 0,8$	$3,2 \times 10^{11} \pm 0,7$
120	$1,3 \times 10^{11} \pm 0,8$	$1,5 \times 10^{11} \pm 0,5$	$2,3 \times 10^{11} \pm 0,8$

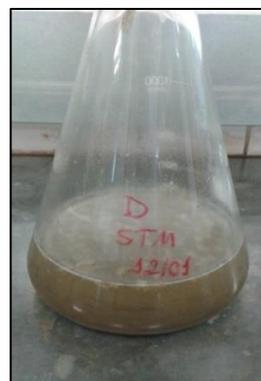
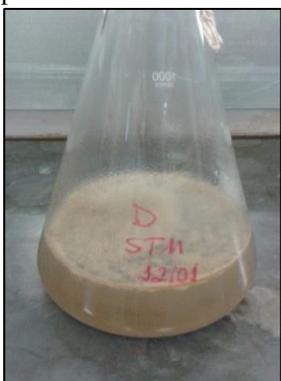
Nota-se que a concentração da biomassa manteve-se na mesma ordem de grandeza para todos os experimentos realizados.

A recuperação dos micro-organismos em forma e coloração da biomassa pôde ser acompanhada visualmente durante o período de 120 h. As imagens dos erlenmeyers são apresentadas nas Figuras 4.55 e 4.56.



Após saída do biorreator (5 Hz sem troca de meio) e primeira troca de meio de cultura.

6 dias após a primeira troca de meio de cultura (biorreator 5 Hz sem troca de meio).



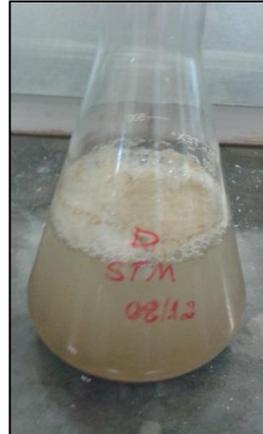
1 dia após saída do biorreator (sem campo e sem troca de meio) e primeira troca de meio de cultura.

6 dias após a primeira troca de meio de cultura (biorreator sem campo e sem troca de meio).

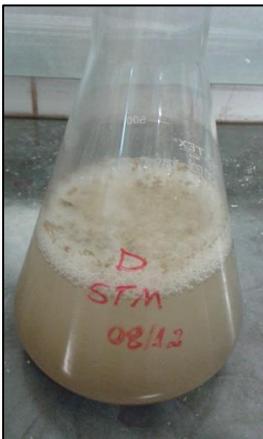
Figura 4.55 – Biorreatores.



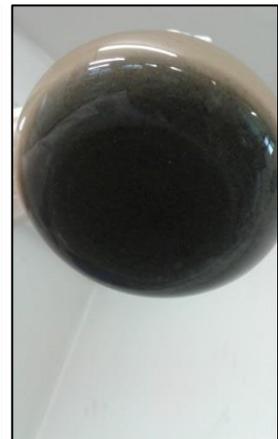
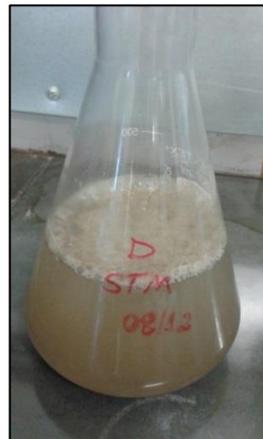
Após saída do biorreator e primeira troca de meio de cultura.



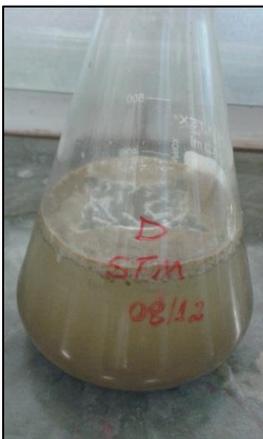
24 horas após a primeira troca de meio de cultura.



48 horas após a primeira troca de meio de cultura.



96 horas após a primeira troca de meio de cultura.



120 horas após a primeira troca de meio de cultura.



12 dias após a primeira troca de meio de cultura.

Figura 4.56 – Erlenmeyer sem troca de meio de cultura.

Com o pH do efluente sintético ajustado para 4 na avaliação da dessorção do cromo em efluente sintético novo, as concentrações de Cr (VI) para os experimentos de D a F podem ser visualizadas na Figura 4.57.

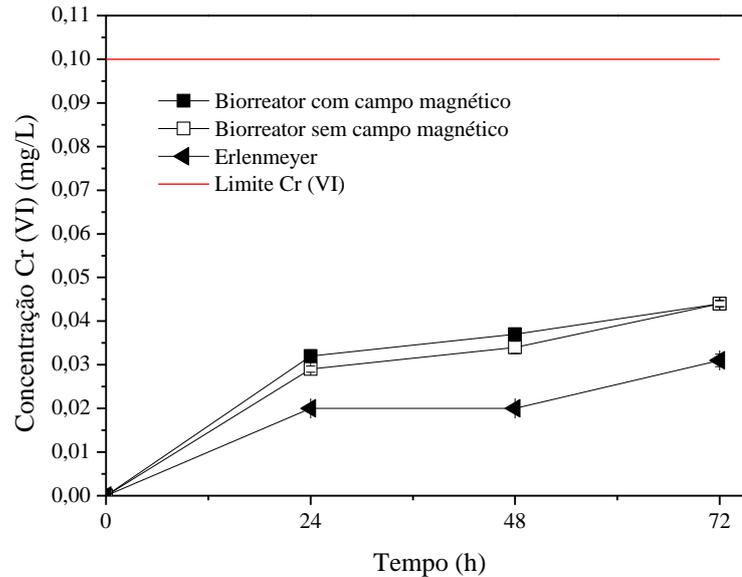


Figura 4.57 – Dessorção de Cr (VI) em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

Verifica-se pela Figura 4.57, que a maior dessorção de Cr (VI) aconteceu com 72 h nos biorreatores, sendo $0,04 \pm 7 \times 10^{-4}$ mg/L de Cr (VI) no meio de cultura. Em comparação com a resolução CONAMA 430/2011 (valor máximo de Cr (VI) 0,1 mg/L) (BRASIL, 2011) as concentrações de Cr (VI) dessorvidas não foram significativas para o cromo hexavalente.

A dessorção do Cr total também foi acompanhada para as mesmas condições de processo (Figura 4.58).

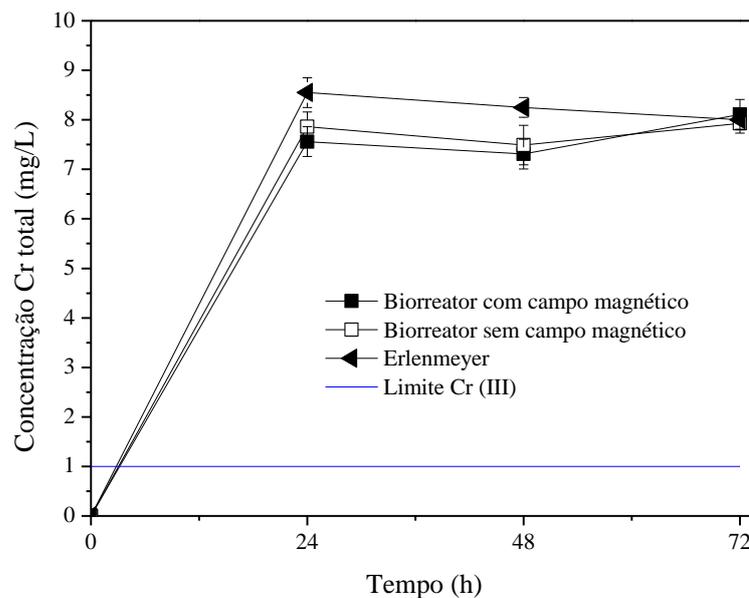


Figura 4.58 – Dessorção de Cr total em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

A maior dessorção foi de $8,5 \pm 0,3$ mg/L com 24 h de processo para o erlenmeyer. As concentrações de Cr total ficaram acima do permitido pela resolução CONAMA 430/2011, sendo 1,0 mg/L para o cromo trivalente (BRASIL, 2011).

As remoções de COT foram observadas durante a dessorção do cromo no efluente sintético (Figura 4.59).

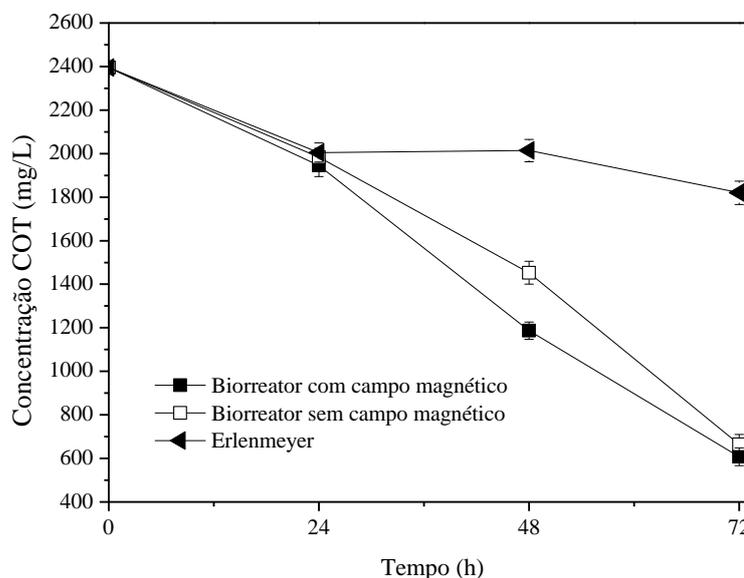


Figura 4.59 – Concentração de COT durante a dessorção do cromo em biorreatores com e sem campo magnético e erlenmeyer, sem troca de meio de cultura.

A maior remoção de COT aconteceu no biorreator com campo magnético com 72 h de processo, sendo a concentração reduzida de $2395 \pm 21,2$ mg/L para $608 \pm 40,7$ mg/L.

A Tabela 4.19 mostra os valores de pH durante a remoção de Cr (VI) e no processo de dessorção do cromo.

Os micro-organismos conseguiram elevar o pH mais rápido nos experimentos com os biorreatores, comparados ao erlenmeyer. Notou-se, que na dessorção com pH 4, o pH atuou na remoção do COT. Quando os micro-organismos conseguiram elevar o pH, as remoções de COT ficaram maiores. Supõe-se, portanto, que os micro-organismos conseguiram consumir ácido e isso influenciou a maior remoção de COT, favorecendo as melhores condições ambientais à remoção.

Tabela 4.19 – Valores de pH na avaliação da remoção de Cr (VI) e na dessorção do cromo em efluente sintético com pH 4.

Remoção Cr (VI)			
Tempo de processo (h)	pH		
	BCCM	BSCM	
0	7,0	7,0	
2	7,98	7,79	
4	8,14	7,90	
6	8,15	7,92	
8	8,18	8,01	
9	8,24	8,14	
24	8,81	8,58	

Dessorção do cromo			
Tempo de processo (h)	pH		
	BCCM	BSCM	Erlenmeyer
0	4,0	4,0	4,0
24	4,45	4,38	4,29
48	6,65	5,45	4,13
72	6,28	6,24	4,24

BCCM - Biorreator com campo magnético; BSCM - Biorreator sem campo magnético.

A contagem das células viáveis foi realizada no início e no final (72 h) do período estabelecido para a avaliação da dessorção do cromo em efluente sintético. A Tabela 4.20 apresenta os resultados.

Tabela 4.20 – Contagem de colônias para os experimentos de dessorção do cromo com pH 4.

Tempo (h)	Biorreator com campo magnético	Biorreator sem campo magnético	Erlenmeyer
	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)	Número de colônias (UFC/mL)
0	$6,8 \times 10^{11} \pm 0,7$	$8,0 \times 10^{11} \pm 0,9$	$8,8 \times 10^{11} \pm 0,7$
72	$5,8 \times 10^{11} \pm 0,7$	$7,3 \times 10^{11} \pm 0,5$	$8,0 \times 10^{11} \pm 0,9$

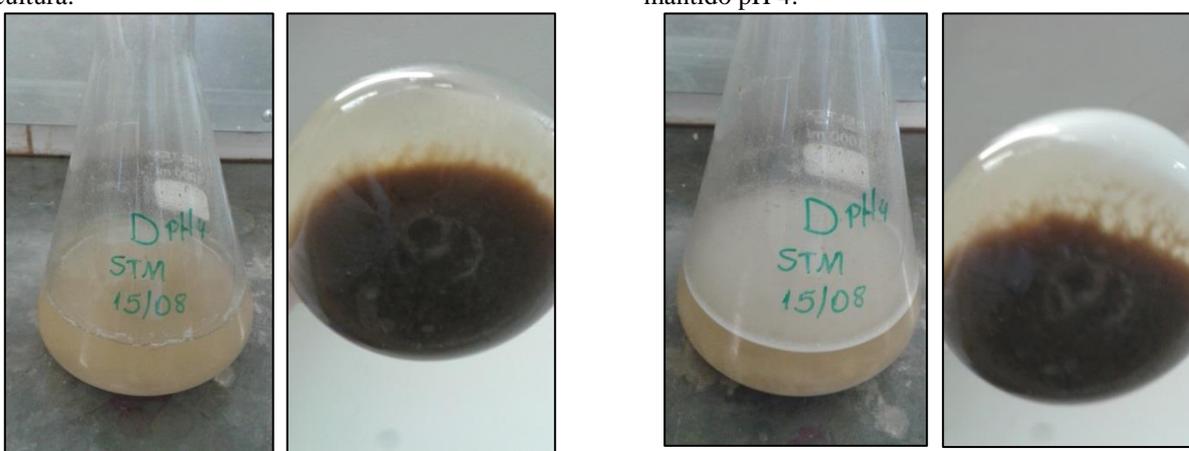
A mesma ordem de grandeza para a concentração da biomassa é observada em todos os experimentos realizados.

Durante o período de 72 h o pH 4 foi mantido e a forma e coloração dos microorganismos puderam ser acompanhadas visualmente. A Figura 4.60 mostra as imagens dos erlenmeyers com a cultura mista utilizada.



Após saída do biorreator e primeira troca de meio de cultura.

24 horas após a primeira troca de meio de cultura e mantido pH 4.



48 horas após a primeira troca de meio de cultura e mantido pH 4.

72 horas após a primeira troca de meio de cultura e mantido pH 4.

Figura 4.60 – Erlenmeyer sem troca de meio de cultura.

Observa-se pelas Figuras 4.60, que a recuperação dos micro-organismos em termos de forma e coloração é mais lenta com o meio de cultura em pH 4.

Todas as concentrações de Cr (VI) obtidas na avaliação da dessorção estão abaixo das concentrações permitidas para lançamento em corpo receptor pela legislação brasileira vigente CONAMA 430/2011 (0,1 mg/L). Porém, para o Cr total todas as concentrações ficaram acima do permitido pela legislação (1,0 mg/L) (BRASIL, 2011).

No processo de sorção catiônica o pH tem um importante papel, pois a especiação química do metal em solução e a ionização de locais quimicamente ativos no sorvente são influenciadas por ele. Desse modo, nos processos de sorção a carga líquida da superfície sorvente pode exercer uma função decisiva e a caracterização do comportamento protonação/desprotonação dos materiais sorventes em meios aquosos pode ser favorável no esclarecimento do mecanismo de sorção (BELATTMANIA et al., 2015). Um dos parâmetros

que mais interferem no processo de biossorção é o pH da solução (DÖNMEZ e AKSU, 2002), visto que o pH influencia fortemente a sua solubilidade e capacidade de adsorção (AKKAYA e OZER, 2005).

Os resultados de mínima dessorção do Cr (VI) em meio aquoso são indícios de eficiência na remoção do metal contaminante após o tratamento biológico de efluentes industriais para o lançamento do efluente tratado em coleções hídricas.

Para o meio ambiente a mínima dessorção do Cr (VI) em meio aquoso é um ótimo resultado. Em realidade, a saída do efluente sem presença de Cr (VI), após o tratamento biológico em todos os biorreatores estudados, indica eficiência na remoção do contaminante.

4.16. Ruptura das células

A quantidade de cromo presente nas células pôde ser analisada ao final dos experimentos da configuração X com campo magnético e sem campo (24 h) por meio da ruptura das células microbianas em ultrassom. A configuração X foi escolhida, pois apresentou resultados satisfatórios na remoção de cromo com o uso de ímãs circulares.

A Tabela 4.21 apresenta as porcentagens de cromo retidas nas células microbianas após a ruptura destas.

Tabela 4.21 – Porcentagens de cromo retido nas células após ruptura das células.

Configuração	Massa inicial (g)	Massa final (mg)	Concentração de Cr (mg/L) após ruptura das células	% de Cr nas células
X - com campo magnético	2,38	430,37	50,76	0,59
X - sem campo magnético	3,63	656,42	70,28	0,53

Observa-se pela Tabela 4.21, que a quantidade de cromo retido nas células pelo experimento com campo magnético foi maior em comparação ao experimento sem campo magnético.

Como o cromo ficou retido nas células dos micro-organismos, a recuperação desse cromo pode ser facilitada com a ruptura das células.

4.17. Espectros de infravermelho

A presença de íons de Cr (III) na biomassa após o tratamento do efluente sintético ao final dos experimentos nos biorreatores com campo magnético e sem campo da configuração X foi verificada pela análise de infravermelho. As amostras puras de $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$ também foram analisadas para comparação com as amostras dos experimentos com os biorreatores.

A Figura 4.61 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$.

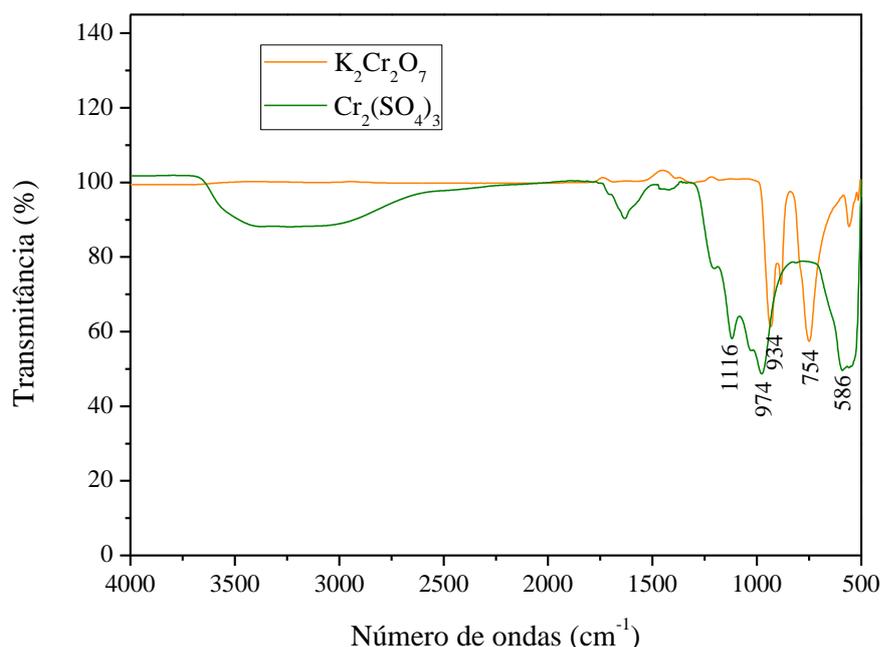


Figura 4.61 – Espectros de infravermelho para o $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$.

Observou-se na Figura 4.61 maior definição das bandas situadas em 754 e 934 cm⁻¹ para o $K_2Cr_2O_7$, e maior definição das bandas situadas em 586, 974 e 1116 cm⁻¹ para o $Cr_2(SO_4)_3$.

Os espectros de infravermelho gerados pelas amostras dos experimentos nos biorreatores com circulação interna e externa do efluente sintético mostraram a presença de Cr. Após comparação das amostras provindas dos biorreatores com as amostras puras de $K_2Cr_2O_7$ e $Cr_2(SO_4)_3$, verificou-se que na biomassa após tratamento do efluente sintético há presença de íons de Cr.

Os espectros de infravermelho para os biorreatores com e sem campo podem ser observados na Figura 4.62.

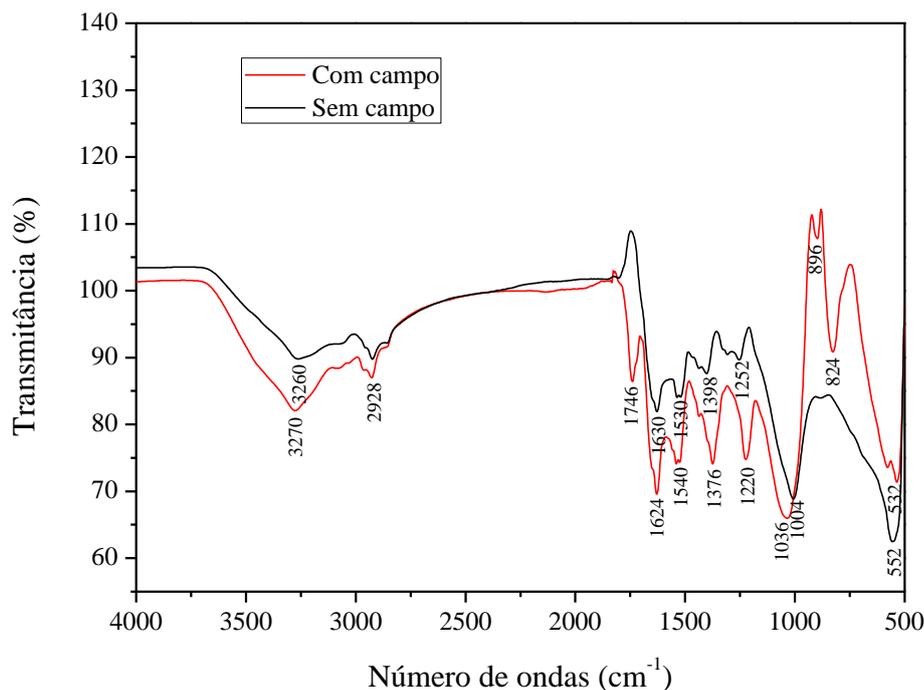


Figura 4.62 – Espectros de infravermelho para o experimento com o biorreator de circulação interna e externa com e sem campo magnético.

A análise dos espectros das amostras dos experimentos com o biorreator de circulação interna e externa com e sem campo magnético mostrou, uma banda larga e forte situada em 3270 e 3260 cm^{-1} , atribuída ao estiramento dos grupos O-H (YAO et al., 2003; PEI e ZHANG, 2013; PEI et al., 2014; AHMAD et al., 2013; SÁ e ORLANDA, 2015; CRUZ et al., 2017). O pico em 2928 cm^{-1} é devido ao alongamento vibracional da ligação C-H de aromáticos (AHMAD et al., 2013; SÁ e ORLANDA, 2015). Os picos em 1746, 1624 e 1630 cm^{-1} são atribuídos aos modos de flexão de moléculas de água não dissociadas (YAO et al., 2003; PEI e ZHANG, 2013) e podem ser referidos ao alongamento vibracional da ligação C-O (SÁ e ORLANDA, 2015). Os picos 1540 e 1530 cm^{-1} são referentes à vibração C-C de anel aromático (SÁ e ORLANDA, 2015). As bandas em 1036 e 1004 cm^{-1} mostrou propriedades da vibração da ligação C-O e Cr-O-Cr (SÁ e ORLANDA, 2015; YAO et al., 2003; PEI e ZHANG, 2013; PEI et al., 2014). As bandas em 896 e 824 cm^{-1} e em 532 e 552 cm^{-1} estão relacionadas às oscilações de torção das moléculas de água retidas no material. (YAO et al., 2003; PEI e ZHANG, 2013; PEI et al., 2014).

4.18. Morfologia da cultura mista por MEV

As Figuras 4.64 a 4.66 mostram a presença de estreptococos, cocos, bacilos, vibriões, entre outras formas, na matriz de polissacarídeo (biofilme) nas amostras selecionadas.

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram, que o campo magnético e a presença do cromo não afetaram a morfologia dos micro-organismos após o mesmo método preparativo para as amostras, ou seja, as formas cocos (diplococos, estreptococos e estafilococos dependendo do agrupamento dos cocos), vibriões, espirilos e bacilos (Figura 4.63) mantiveram-se preservadas após a exposição ao campo magnético e presença do cromo (Figuras 4.64 a 4.66).

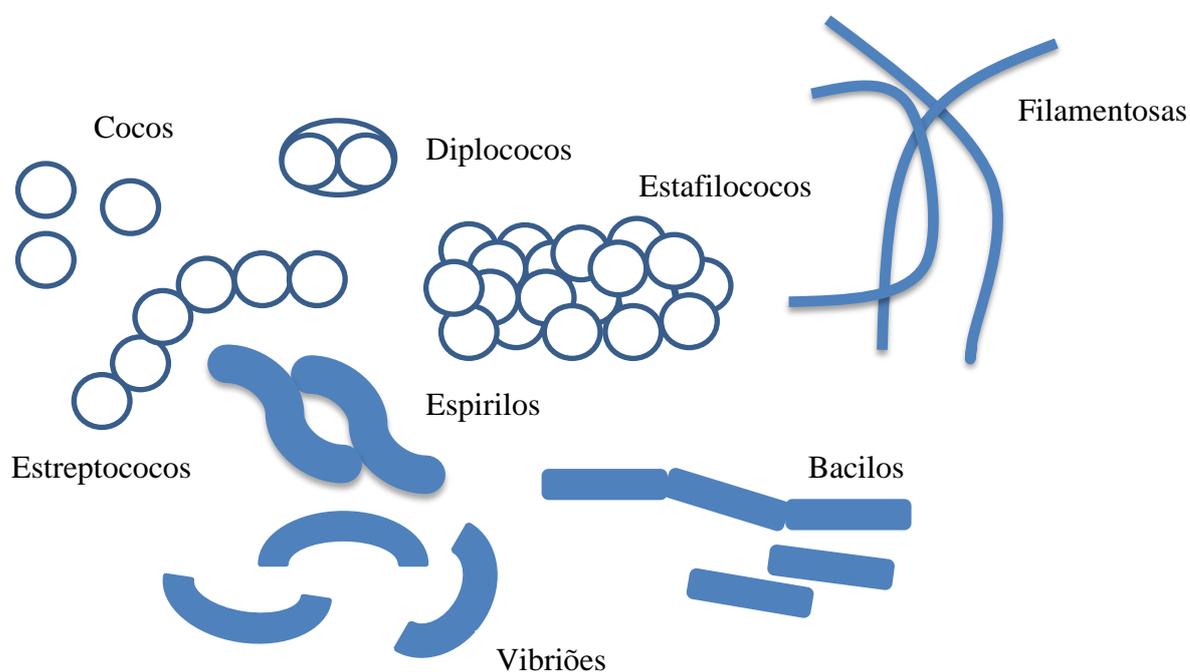
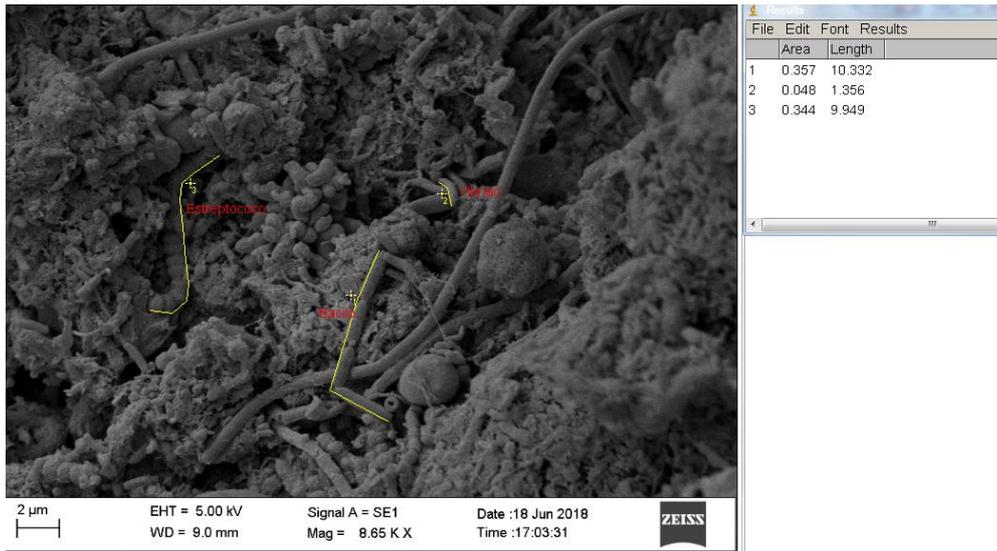


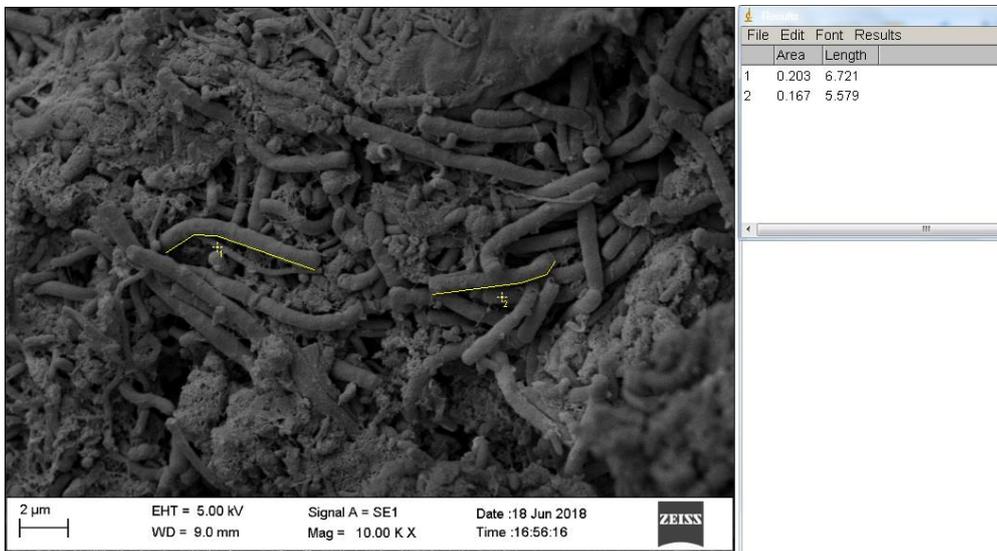
Figura 4.63 – Representação simbólica da morfologia de bactérias.

Fonte: Adaptado de Tortora et al. (2005).

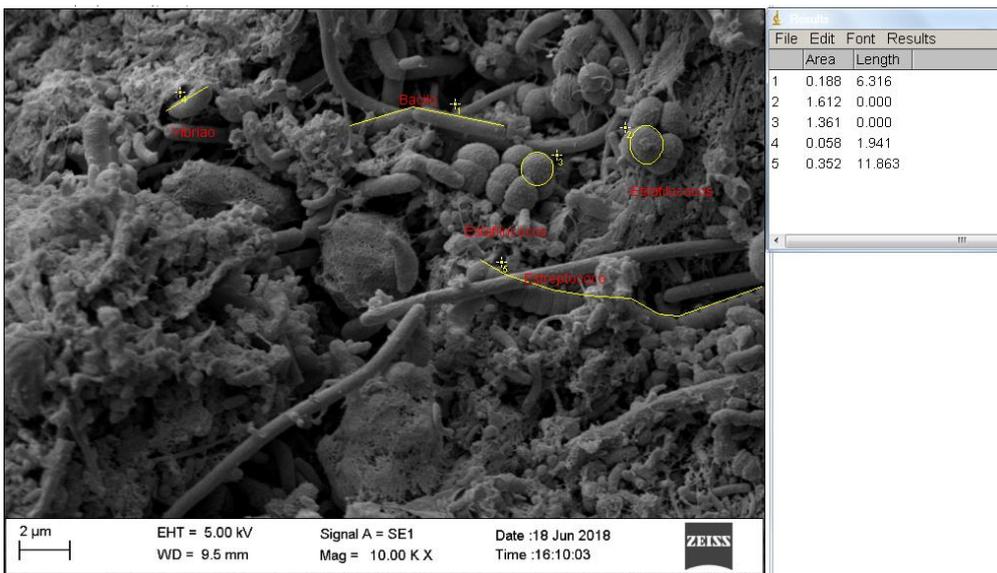
As amostras analisadas corresponderam aos micro-organismos submetidos às condições de sem cromo e sem campo magnético; com cromo e com campo magnético ao final do experimento com o biorreator; e com cromo e sem campo magnético ao final do experimento com o biorreator.



(a)

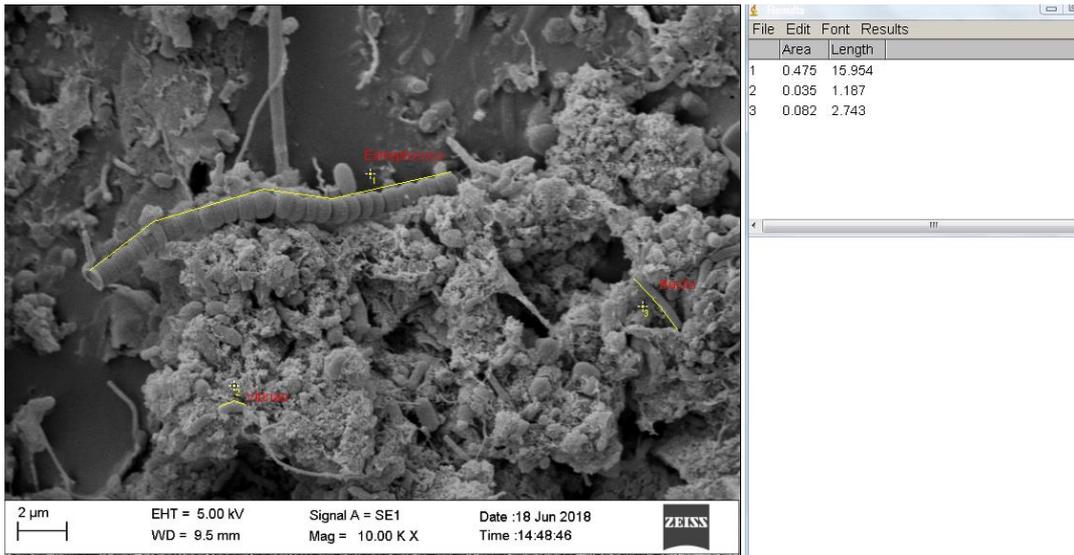


(b)

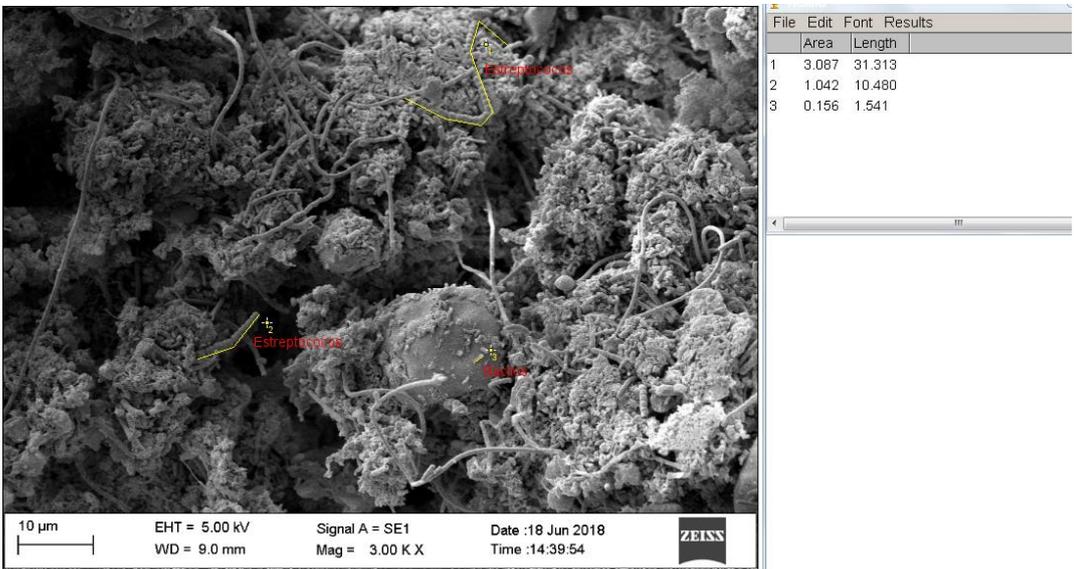


(c)

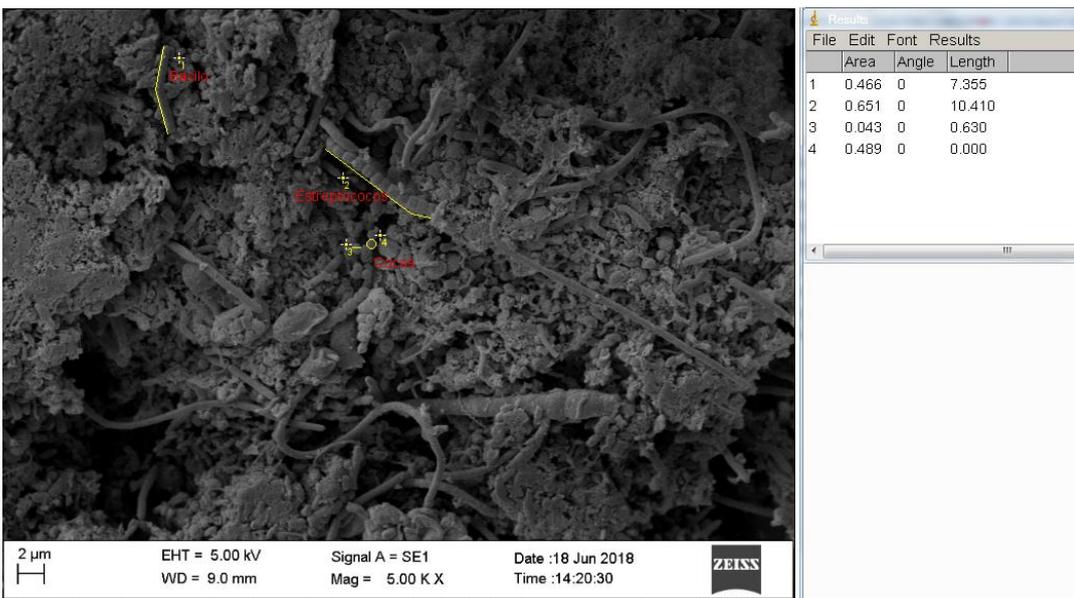
Figura 4.64 (a, b, c) – Micro-organismos sem cromo e sem campo magnético.



(a)

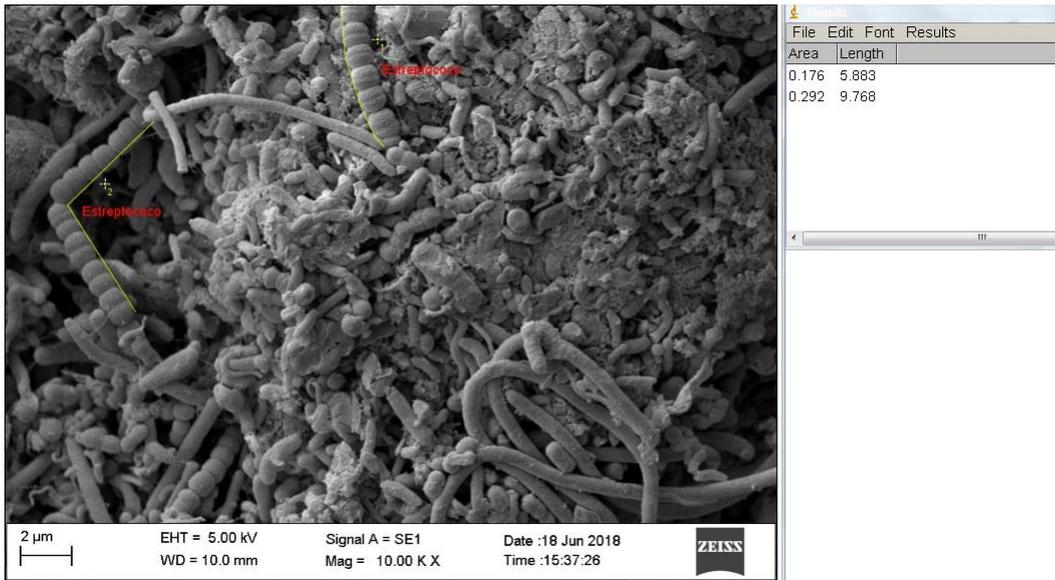


(b)

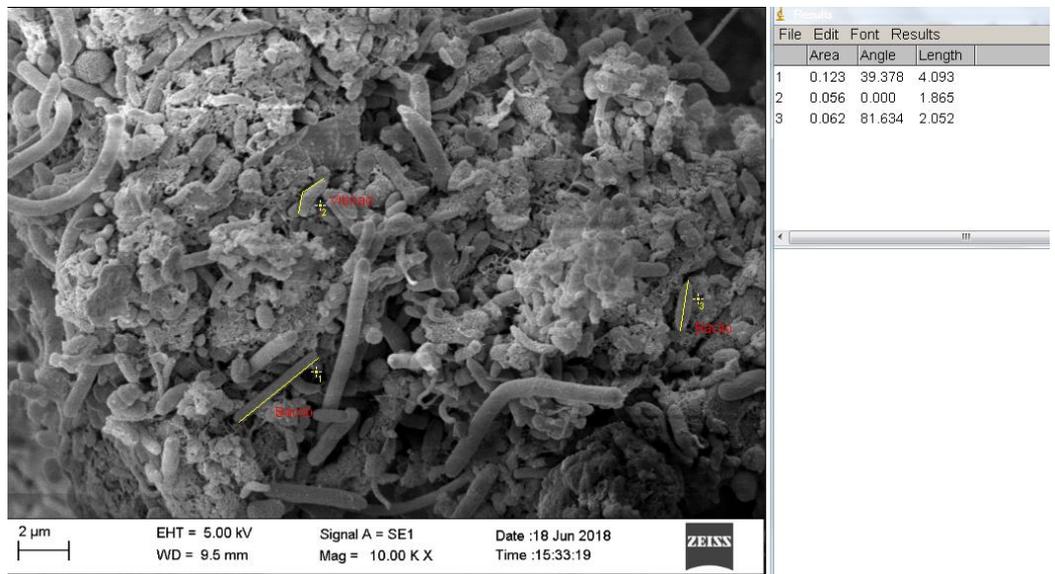


(c)

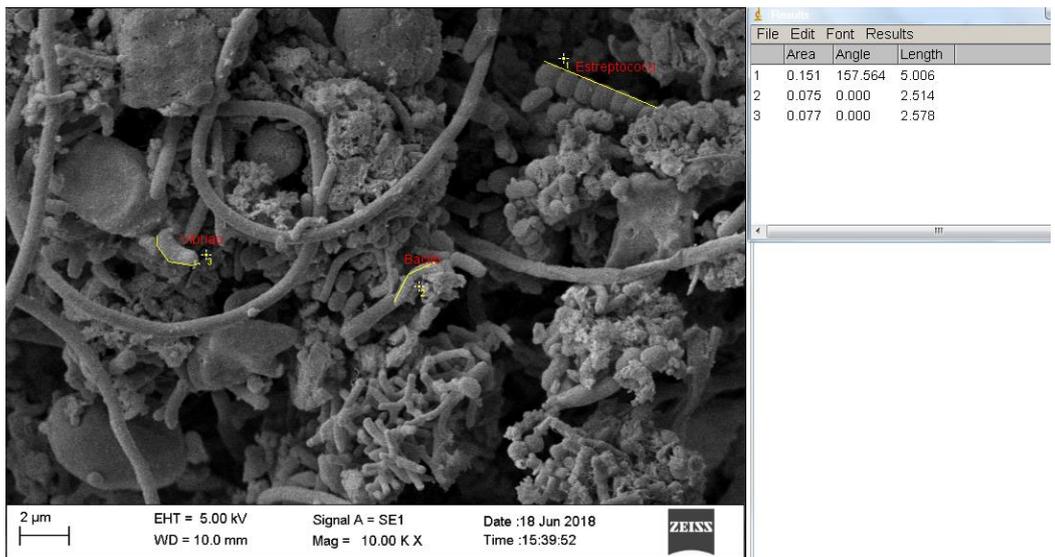
Figura 4.65 (a, b, c) – Micro-organismos após o biorreator com campo magnético.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.66 (a, b, c) – Micro-organismos após o biorreator sem campo magnético.

Com auxílio do *software* ImageJ foi possível medir o comprimento e a área de alguns micro-organismos encontrados nas amostras analisadas. Na Figura 4.64a, foram encontrados bacilo com 10,3 μm de comprimento, estreptococo com 9,9 μm de comprimento, vibrião de 1,3 μm de comprimento, entre outros. Na Figura 4.64b, foram localizados bacilos com 6,7 e 5,5 μm de comprimento, entre outros. Na Figura 4.64c, foram encontrados bacilo com 6,3 μm de comprimento, cocos com 1,6 e 1,4 μm^2 de área, vibrião com 1,9 μm e estreptococo com 11,8 μm de comprimento.

Já na Figura 4.65a, foram localizados estreptococo com 15,9 μm de comprimento, vibrião com 1,2 μm de comprimento, bacilo com 2,7 μm de comprimento, entre outros micro-organismos. Na Figura 4.65b, foram encontrados estreptococos com 31,3 e 10,5 μm de comprimento e bacilo com 1,5 μm de comprimento, entre outros. Na Figura 4.65c, foram localizados bacilo com 7,3 μm de comprimento, estreptococo com 10,4 μm de comprimento e cocos com 0,6 μm de comprimento e 0,5 μm^2 de área, entre outros. Na Figura 4.66a, foram encontrados estreptococos com 5,9 e 9,8 μm de comprimento, entre outros. Na Figura 4.66b, foram localizados bacilos com 4,1 e 2,0 μm de comprimento, vibrião com 1,9 μm de comprimento, entre outros. Na Figura 4.66c, foram encontrados estreptococo com 5,0 μm de comprimento, bacilo com 2,5 μm de comprimento, vibrião com 2,6 μm de comprimento, entre outros micro-organismos.

Após observação visual e análise pelo *software* ImageJ das Figuras 4.64, 4.65 e 4.66, constatou-se que o campo magnético e a presença do cromo não alteraram a morfologia da cultura mista utilizada nos experimentos com biorreatores com e sem campo magnético quando comparada à morfologia normal esperada (Figura 4.63).

Estes resultados corroboram com as análises de contagem de células viáveis, pois comprovam que o campo magnético não causa danos às células, e conseqüentemente, não causa morte celular.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os experimentos realizados com biorreatores tubulares, utilizando ímãs de neodímio permanentes para a geração de campo magnético em diferentes frequências, para quantificação das remoções de Cr (VI), Cr total e COT em efluente sintético, possibilitaram as seguintes conclusões:

- ✓ Os experimentos com a presença de campo magnético apresentaram melhores remoções de Cr (VI), Cr total e COT em relação aos experimentos sem aplicação de campo.
- ✓ O experimento realizado na frequência de campo de 5 Hz apresentou maiores remoções para o Cr (VI), Cr total e COT do que as frequências de 2,5; 3 e 10 Hz.
- ✓ As configurações de ímãs que mostraram melhores resultados na remoção de Cr (VI) e Cr total foram II (170 ímãs com tamanho 10 mm x 4 mm x 2 mm e intensidade de campo de 25 mT e fluxo magnético de 0,65 Wb/mm²) e X (40 ímãs circulares de diâmetro interno 14 mm, diâmetro externo 19 mm e largura 5 mm e intensidade de campo 15,9 mT no interior dos ímãs e 57,8 mT no exterior dos ímãs e fluxo magnético de 8,2 Wb/mm² e 29,94 Wb/mm²), e para remoção de COT foi a configuração IV (600 ímãs com tamanho 10 mm x 10 mm x 2 mm e intensidade de campo 85,4 mT e fluxo magnético de 8,5 Wb/mm²).
- ✓ A frequência de 5 Hz é melhor para remoção de cromo tanto para campo magnético gerado por ímãs quanto para campo magnético gerado por bobina, após comparação com o trabalho de Moura et al. (2015).
- ✓ A dessorção do cromo em efluente sintético pelos micro-organismos apresentou baixas concentrações para o Cr (VI), estando abaixo do limite estabelecido pela legislação, 0,1 mg/L.

- ✓ A ruptura das células microbianas mostrou, que a quantidade de cromo retido nas células pelo experimento com campo magnético foi maior em comparação ao experimento sem campo magnético, indicando possibilidade de recuperação deste metal.

- ✓ Após a análise por Espectroscopia de Infravermelho, verificou-se que na biomassa após tratamento do efluente sintético há presença de íons de Cr (III).

- ✓ A análise da cultura mista, em diferentes condições, em microscópio eletrônico de varredura não indicou alteração na morfologia dos micro-organismos quando em contato com o cromo e com o campo magnético.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas tecnológicas podem ser sugeridas após a finalização deste trabalho:

- ✓ Identificação das bactérias e fungos presentes na cultura mista, de modo a isolar os micro-organismos mais resistentes e tolerantes ao cromo.
- ✓ Estudo de métodos para recuperação do cromo adsorvido pelas células microbianas para uso em processos industriais.
- ✓ Isolamento e identificação das enzimas cromato redutase, a fim de avaliar o processo de redução do Cr (VI) ao Cr (III).
- ✓ Utilização de leito fixo e células imobilizadas em biorreatores para remoção do cromo.
- ✓ Avaliação do efeito do campo magnético sobre outros metais pesados.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERLEY, D. F.; GONZALEZ, C. F.; PARK, C. H.; BLAKE II, R.; KEYHAN, M.; MATIN, A. Chromate-reducing properties of soluble flavoproteins from *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 2, p. 873-882, 2004.

<https://doi.org/10.1128/AEM.70.2.873-882.2004>

AHMAD, W. A.; AHMAD, W. H. W.; KARIM, N. A.; RAJ, A. S. S.; ZAKARIA, Z. A. Cr(VI) reduction in naturally rich growth medium and sugarcane bagasse by *Acinetobacter haemolyticus*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 571-576, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.01.008>

AKKAYA, G.; ÖZER, A. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3559-3568, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.048>

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

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.07.001>

ANDERSON, R. A. Chromium as an essential nutrient for humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 26, n. 1, p. S35–S41, 1997.

<https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1136>

APHA, AWWA & WEF. In Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (Eds.), **Standard Methods for the examination of water & wastewater** (21st Edition), Washington, D. C.: American Water Works Association; American Public Works Association; Water Environment Federation, 2005.

BARAL, A.; ENGELKEN, R. D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. **Environmental Science & Policy**, v. 5, n. 2, p. 121–133, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X)

BARNHART, J. Occurrences, uses and properties of chromium. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 26, p. S3-S7, 1997.

<https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1132>

BARRERA, L. M.; URBINA, E. C. Hexavalent Chromium Removal by a *Trichoderma inhamatum* Fungal Strain Isolated from Tannery Effluent. **Water Air Soil Pollut**, v. 187, p. 327-336, 2008.

<https://doi.org/10.1007/s11270-007-9520-z>

BELATTIMANIA, Z.; TAHIRI, S.; ZRID, R.; REANI, A.; ELATOUANI, S.; LOUKILI, H.; HASSOUANI, M.; EL KRATI, M.; BENTISS, F.; SABOUR, B. Bioremoval of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by the Brown Seaweed *Dictyopteris polypodioides*. **Research Journal of Environmental Toxicology**, v. 9, n. 5, p. 218-230, 2015.

<https://doi.org/10.3923/rjet.2015>

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25–300°C. **Corrosion Science**, v. 39, n. 1, p. 43–57, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)89244-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)89244-X)

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

[https://doi.org/10.1016/0303-2647\(94\)01509-6](https://doi.org/10.1016/0303-2647(94)01509-6)

BÓDALO, A.; GÓMEZ, J. L.; GÓMEZ, E.; HIDALGO, A. M.; ALEMÁN, A. Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. **Desalination**, v. 180, p. 277-284, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.008>

BRASIL. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 17 set. 2017.

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

<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2004.10.006>

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

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.024>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.05.002>

CHIRWA, E. M. N.; WANG, Y. Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 1446–1451, 1997.

<https://doi.org/10.1021/es9606900>

COSTA, M. Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 27, p. 431–442, 1997.

<https://doi.org/10.3109/10408449709078442>

COSTA, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 188, n. 1, p. 1–5, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00011-5)

CRISOSTOMO, C. A. B.; LIMA, F. A.; DIAS, R. M.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Joint Assessment of Bioreduction of Chromium (VI) and of Removals of Both Total Chromium and Total Organic Carbon (TOC) in Sequential Hybrid Bioreactors. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 227, n. 51, p. 1-14, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s11270-016-2747-9>

CRUZ, D. R. S.; SANTOS, B. T. J.; CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 76–85, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.062>

DALCIN, M. G.; PIRETE, M. M.; LEMOS, D. A.; RIBEIRO, E. J.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD). **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1165-1173, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.022>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.008>

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N.; PANDEY, B. D. Reduction of hexavalent chromium by *Bacillus* sp. isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 1471–1479, 2010.

<https://doi.org/10.1002/jctb.2451>

DINI, L.; ABRRO, L. Bioeffects of moderate-intensity static magnetic fields on cell cultures. **Micron**, v. 36, p. 195-217, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.12.009>

DIRILGEN, N. Accumulation of Heavy Metals in Freshwater Organisms: Assessment of Toxic Interactions. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 25, p.173-179, 2001.

DÖNMEZ, G.; AKSU, Z. Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 751-762, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00204-2)

ELANGO VAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Hexavalent Chromium Reduction by Free and Immobilized Cell-free Extract of *Arthrobacter rhombi-RE*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p. 81-97, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s12010-008-8515-6>

ELFEKY, S. A.; MAHMOUD, S. E.; YOUSSEF, A. F. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. **Journal of Advanced Research**, v. 8, p. 435–443, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002>

ESHAQ, Gh.; RABIE, A. M.; BAKR, A. A.; MADY, A. H.; ELMETWALLY, A. E. Cr (VI) adsorption from aqueous solutions onto Mg–Zn–Al LDH and its corresponding oxide. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-11, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1110840>

FERNÁNDEZ, P. M.; VIÑARTA, S. C.; BERNAL, A. R.; CRUZ, E. L.; FIGUEROA, L. I. C. Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives. **Chemosphere**, v. 208, p. 139-148, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.166>

FOJT, L.; STRASÁK, L.; VETTERL, V.; SMARDA, J. Comparison of the low-frequency magnetic field effects on bacteria *Escherichia coli*, *Leclercia adecarboxylata* and *Staphylococcus aureus*. **Bioelectrochemistry**, v. 63, p. 337-341, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2003.11.010>

FUJIE, K.; TSUCHIDA, T.; URANO, K.; OHTAKE, H. Development of a bioreactor system for the treatment of chromate waste water using *Enterobacter cloacae* HO1. **Water Science & Technology**, v. 30, p. 235-243, 1994.

<https://doi.org/10.2166/wst.1994.0110>

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

<https://doi.org/10.1007/BF01935534>

HINTERMEYER, B. H.; LACOUR, N. A.; PÉREZ PADILLA, A.; TAVANI, E. L. Separation of the chromium(III) present in a tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption. **Latin American Applied Research**, v. 38, p. 63-71, 2008.

IARC. **Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Chromium, Nickel and Welding**, Vol. 49, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1989.

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

[https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(99\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(99)00087-1)

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.

<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2004.04.002>

JI, Y.; WANG, Y.; SUN, J.; YAN, T.; LI, J.; ZHAO, T.; YIN, X.; SUN, C. Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8535–8540, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.094>

JOBBY, R.; JHA, P.; YADAV, A. K.; DESAI, N. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 207, p. 255-266, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>

JOUTEY, N. T.; SAYEL, H.; BAHAFID, W.; El GHACHTOULI, N. Mechanisms of Hexavalent Chromium Resistance and Removal by Microorganisms. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 233, p. 45-69, 2015.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-10479-9_2

KADER, J.; SANNASI, P.; OTHMAN, O.; ISMAIL, B. S.; SALMIJAH, S. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by growing and non-growing populations of environmental bacterial consortia. **Global Journal of Environmental Research**, v. 1, n. 1, p. 12–17, 2007.

KAPRARA, E.; TZIAROU, N.; KALAITZIDOU, K.; SIMEONIDIS, K.; BALCELLS, L.; PANNUNZIO, E. V.; ZOUBOULIS, A.; MITRAKAS, M. The use of Sn(II) oxy-hydroxides for the effective removal of Cr (VI) from water: Optimization of synthesis parameters. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 190–198, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.199>

KARNOVSKY, M. J. A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolality for use in electron microscopy. *The Journal of Cell Biology*, v. 27, n. 2, p. 1A-149A, 1965.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)

LEBKOWSKA, M.; RUTKOWSKA-NAROZNIAK, A.; PAJOR, E.; POCHANKE, Z. Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8777–8782, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.040>

LELES, D. M. A.; LEMOS, D. A.; COUTINHO FILHO, U.; ROMANIELO, L. L.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Evaluation of the bioremoval of Cr (VI) and TOC in biofilters under continuous operation using response surface methodology. **Biodegradation**, v. 23, p. 441–454, 2012.

<https://doi.org/10.1007/s10532-011-9523-8>

LOVLEY, D. R.; COATES, J. D. Bioremediation of metal contamination. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 8, p. 285–289, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(97\)80005-5](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(97)80005-5)

MADIGAN, M. T. et al. **Brock Biology of microorganisms**. 12th ed. - San Francisco, Calif.: Pearson/Benjamin Cummings, 2009.

MAMAI, D.; NOUTSOPOULOS, C.; KAVALLARI, I.; NYKTARI, E.; KALDIS, A.; PANOUSI, E.; NIKITPOULOS, G.; ANTONIOU, K.; NASIOKA, M. Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations. **Chemosphere**, v. 152, p. 238-244, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.124>

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

<https://doi.org/10.1007/s00284-002-3889-0>

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

[https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05184-7](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05184-7)

McLEAN, M.; ENGSTRÖM, S.; HOLCOMB, R. Static magnetic fields for the treatment of pain. **Epilepsy and Behavior**, v. 2, p. S74-S80, 2001.

<https://doi.org/10.1006/ebch.2001.0211>

MIYAKOSHI, J. The review of cellular effects of a static magnetic field. **Science and Technology of Advanced Material**, v. 7, p. 305-307, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.01.004>

MOURA, A. A. O.; TERRA, N. M.; BORGES, W. S.; COSTA, E. J. X.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. Influence of an electromagnetic field on the bioreduction of chromium (VI) using a mixed culture of microorganisms. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 1, p. 88-98, 2015.

<https://doi.org/10.1002/ep.11960>

MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P.; Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. **Chemosphere**, v. 70, p. 1128-1134, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.015>

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p.

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

<https://doi.org/10.1016/j.micres.2004.08.001>

PANDA, H.; TIADI, N.; MOHANTY, M.; MOHANTY, C. R. Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. **South african journal of chemical engineering**, v. 23, p. 132-138, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.002>

PARK, C. H.; KEYHAN, M.; WIELINGA, B.; FENDORF, S.; MATIN, A. Purification to homogeneity and characterization of a novel *Pseudomonas putida* chromate reductase. **Applied Environmental Microbiology**, v. 66, n. 5, p. 1788–1795, 2000.

<https://doi.org/10.1128/AEM.66.5.1788-1795.2000>

PEI, Q. H.; SHAHIR, S.; SANTHANA RAJ, A. S.; ZAKARIA, Z. A.; AHMAD, W. A. Chromium (VI) resistance and removal by *Acinetobacter haemolyticus*. **World Journal of Microbiology Biotechnology**, v. 25, n. 6, p. 1085-1093, 2009.

<https://doi.org/10.1007/s11274-009-9989-2>

PEI, Z.; ZHANG, X. Controlled synthesis of large-sized Cr₂O₃ via hydrothermal reduction. **Materials Letters**, v. 93, p. 377–379, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.127>

PEI, Z.; GAO, X.; ZHANG, Y.; LU, X. Hydrothermal synthesis of large sized sphere-Like polyhedrons of Cr₂O₃ under the assistance of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). **Materials Letters**, v. 116, p. 215–218, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.010>

POLJSAK, B.; POCSI, I.; RASPOR, P.; PESTI, M. Interference of chromium with biological systems in yeast and fungi: a review. **Journal Basic Microbiology**, v. 50, n. 1, p. 21-36, 2010.

<https://doi.org/10.1002/jobm.200900170>

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; SAWYER, M.; RAHMAN, P. K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1-20, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>

PUZON, G. J.; ROBERTS, A. G.; KRAMER, D. M.; XUN, L. Formation of soluble organochromium (III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 8, p. 2811-2817, 2005.

<https://doi.org/10.1021/es048967g>

RUIZ-GÓMEZ, M. J.; PRIETO-BARCIA, M. I.; RISTORI-BOGAJO, E.; MARTÍNEZ-MORILLO, M. Static and 50 Hz 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.

<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2004.04.003>

SÁ, L. M. C.; ORLANDA, J. F. F. Estudo da Cinética da Sorção de Cromo Hexavalente por Biomassa Fúngica de *Aspergillus ochraceus*. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 34, p. 382-390, 2015.

<http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i4.727>

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.

[https://doi.org/10.1016/0302-4598\(96\)01918-6](https://doi.org/10.1016/0302-4598(96)01918-6)

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2959–2972, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>

SAHEBJAMEI, H.; ABDOLMALEKI, P.; GHANATI, F. Effects of Magnetic Field on the Antioxidant Enzyme Activities of Suspension-Cultured Tobacco Cells. **Bioelectromagnetics**, v. 28, p. 42–47, 2007.

<https://doi.org/10.1002/bem.20262>

SANNASI, P.; KADER, J.; ISMAIL, B. S.; SALMIJAH, S. Sorption of Cr (VI), Cu (II) and Pb (II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 740–747, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.007>

SANTOS, L. O.; ALEGRE, R. M.; GARCIA-DIEGO, C.; CUELLAR, J. Effects of magnetic fields on biomass and glutathione production by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1362–1367, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.008>

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

<https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2004.09.001>

SHAKOORI, A. R.; MAKHDOOM, M.; HAQ, R. U. Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 53, p. 348–351, 2000.

<https://doi.org/10.1007/s002530050033>

SHEN, H.; WANG, Y. Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 11, p. 798–804, 1995.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:11\(798\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:11(798))

SONI, S. K.; SINGH, R.; AWASTHI, A.; SINGH, M.; KALRA, A. In vitro Cr (VI) reduction by cell-free extracts of chromate-reducing bacteria isolated from tannery effluent irrigated soil. **Environmental Science Pollution Research**, v. 20, n. 3, p. 1661–1674, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1178-4>

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.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00089-9)

SUZUKI, T.; MIYATA, N.; HORITSU, H.; KAWAI, K.; TAKAMIZAWA, K.; TAI, Y.; OKAZAKI, M. NAD(P)H-dependent chromium (VI) reductase of *Pseudomonas ambigua* G-1: a Cr (V) intermediate is formed during the reduction of Cr (VI) to Cr (III). **Journal of Bacteriology**, v. 174, n. 16, p. 5340-5345, 1992.

<https://doi.org/10.1128/jb.174.16.5340-5345.1992>

TERRA, N. M. **Influência do campo eletromagnético no tratamento de efluentes contaminados com cromo VI em um sistema híbrido com reator tanque agitado e reator tubular**, Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

THATOI, H.; DAS, S.; MISHRA, J.; RATH, B. P.; DAS, N. Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 383–399, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.014>

TOMSKA, A.; WOLNY, L. Enhancement of biological wastewater treatment by magnetic field exposure. **Desalination**, v. 222, p. 368–373, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.144>

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Porto Alegre: Artmed, 2005.

TRIPATHI, A.; DWIVEDI, A. K. Studies on recovery of chromium from tannery wastewater by reverse osmosis. **Journal of Industrial Pollution Control**, v. 28, n. 1, p. 29-34, 2012.

WANG, X-H; DIAO, M-H; YANG, Y.; SHI, Y-J; GAO, M-M; WANG, S-G. Enhanced aerobic nitrifying granulation by static magnetic field. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 105–110, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.108>

WANG, P.; MORI, T.; KOMORI, K.; SASATSU, M.; TODA, K.; OHTAKE, H. Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, n. 7, p. 1665-1669, 1989.

WANG, Y. T.; SHEN, H. Bacterial reduction of hexavalent chromium. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, p. 159-163, 1995.

<https://doi.org/10.1007/BF01569898>

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

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00309-0)

WANG, Y.; XIAO, C. Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. **Water Research**, v. 29, n. 11, p. 2467-2474, 1995.

[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00093-Z](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00093-Z)

XU, W.; LIU, Y.; ZENG, G.; LI, X.; SONG, H.; PENG, Q. Characterization of Cr (VI) resistance and reduction by *Pseudomonas aeruginosa*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 5, p. 1336-1341, 2009.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60446-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60446-X)

YAO, Z. M.; LI, Z. H.; ZHANG, Y. Studies on thermal dehydration of hydrated chromic oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, n. 2, p. 382-387, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00734-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00734-3)

YAVUZ, H.; ÇELEBI, S. S. Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p. 22-27, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(99\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00121-0)

ZAHOOR, A.; REHMAN, A. Isolation of Cr (VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 814-820, 2009.

[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62346-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62346-3)

ZHAO Y-G; SHEN H-Y; PAN S-D; HU M-Q; XIA Q-H. Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymer adsorbents for removal of chromium (VI) ions. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5291-5301, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s10853-010-4574-5>

ZIELIŃSKI, M.; RUSANOWSKA, P.; DEBOWSKI, M.; HAJDUK, A. Influence of static magnetic field on sludge properties. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 738–742, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.226>

APÊNDICE A

Os valores de concentração de cromo (VI) escolhidos e os valores de absorvância utilizados na construção da curva de calibração encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Valores utilizados na curva de calibração

Concentração Cr(VI) (µg/ml)	Absorbância
0	0
0,1	0,082
0,2	0,148
0,3	0,231
0,4	0,31
0,5	0,386
0,6	0,462
0,7	0,536
0,8	0,575
0,9	0,665

A curva de calibração é apresentada na Figura A.1.

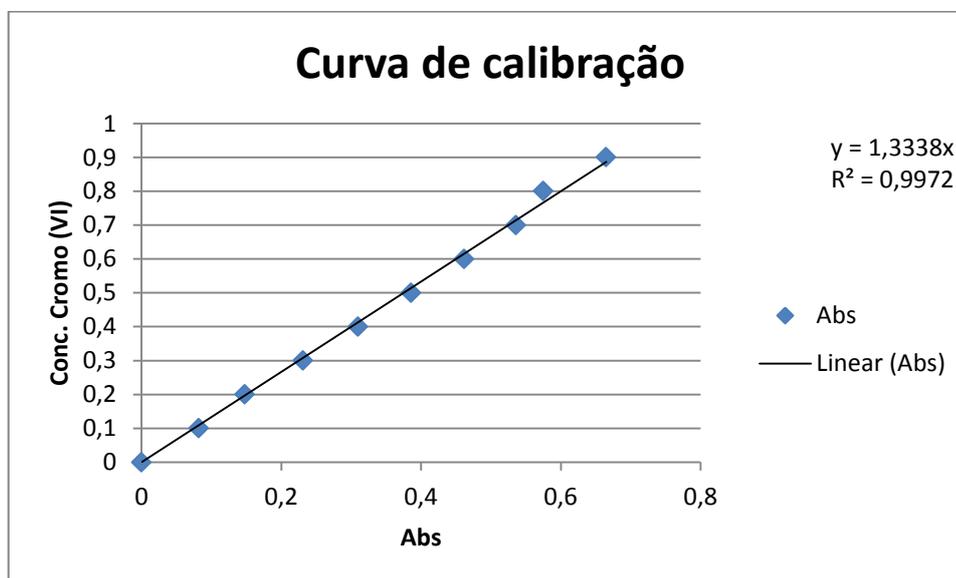


Figura A.1- Curva de calibração.

A Equação A.1 apresenta a equação do ajuste:

$$C(\text{CrVI}) = 1,3338 * \text{Absorbância [g/L]}$$

(A.1)

Sendo o $R^2 = 0,9972$.

APÊNDICE B

Tabelas com valores das concentrações e remoções de Cr (VI), Cr total e COT.

Tabela – Configuração I

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	99,98±0,2	100,8±1,2	2502±13,6	0	0	0
2	74,1±2,3	92,5±2,1	2432±15,1	25,9±2,4	8,2±3,1	2,8±1,0
4	68,4±2,5	88,6±1,7	2390±17,9	31,6±2,6	12,1±2,3	4,5±0,4
6	66,8±1,5	88,6±1,3	2078±17,7	33,2±1,6	12,1±1,9	16,9±0,4
8	61,5±2,9	84,8±1,8	1951±20,7	38,4±3,0	15,8±2,4	22,0±1,0
24	39,9±1,8	77,5±1,0	1840±25,4	60,1±1,8	23,1±1,3	26,5±0,6

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	99,98±0,2	100,8±1,2	2502±13,6	0	0	0
2	74,6±2,3	92,7±2,6	2458±33,1	25,4±2,1	8,0±1,6	1,8±1,1
4	68,9±2,9	92,4±2,4	2406±37,2	31,1±2,8	8,4±1,4	3,8±1,9
6	68,5±2,8	92,1±1,9	2243±25,6	31,5±2,6	8,6±0,9	10,3±1,4
8	62,9±2,1	91,7±2,1	2004±19,9	37,1±1,9	9,0±1,1	19,9±0,4
24	53,5±2,5	91,2±1,1	1940±19,0	46,4±2,4	9,5±0,4	22,5±0,6

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 2,5 Hz			Remoção (%) Frequência 2,5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,2±0,1	101,3±0,8	2500±20,0	0	0	0
2	74,6±1,9	94,9±2,3	2434±38,2	25,6±2,0	6,3±2,2	2,6±1,9
4	70,2±1,8	94,7±2,5	2403±20,0	29,9±1,8	6,4±2,4	3,9±1,3
6	64,5±2,3	94,3±2,5	2170±29,0	35,6±2,3	6,9±2,4	13,2±1,6
8	62,8±2,7	93,9±2,6	2064±19,5	37,3±2,7	7,3±2,5	17,4±1,2
24	52,2±2,7	90,7±1,8	2026±27,6	47,8±2,7	10,4±1,6	18,9±1,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,2±0,1	101,3±0,8	2500±20,0	0	0	0
2	76,3±1,8	96,6±2,5	2453±30,1	23,8±1,8	4,6±2,9	1,9±1,1
4	72,1±1,8	95,9±2,0	2407±19,6	27,9±1,8	5,3±2,5	3,7±0,7
6	68,2±2,2	95,2±2,1	2320±26,3	31,9±2,2	6,0±2,5	7,2±0,5
8	64,3±2,5	95,0±2,3	2164±23,0	35,8±2,5	6,2±2,8	13,4±0,2
24	54,5±3,0	94,8±2,4	2103±27,1	45,6±3,0	6,4±2,9	15,9±0,5

Tabela – Configuração II

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 3 Hz			Remoção (%) Frequência 3 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,1±0,1	100,5±0,1	2453±40,4	0	0	0
2	44,6±1,6	66,7±2,2	2254±44,6	55,4±1,7	33,6±2,1	8,1±0,5
3	18,9±1,0	53,4±1,1	2164±41,8	81,1±1,0	46,8±1,1	11,8±0,6
5	14,5±1,4	51,7±2,0	2135±40,0	85,5±1,4	48,6±2,0	12,9±0,2
7	9,8±1,4	48,1±2,0	2120±39,8	90,0±1,4	52,0±1,9	13,6±0,2
9	5,3±0,6	44,2±1,5	2043±19,0	94,6±0,6	56,0±1,4	16,7±0,7

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,1±0,1	100,5±0,1	2453±40,4	0	0	0
2	56,4±0,8	71,4±1,1	2264±40,5	43,6±0,9	29,0±1,1	7,7±0,2
3	36,3±1,2	67,5±1,8	2249±30,5	63,7±1,2	32,8±1,7	8,3±0,6
5	27,3±1,2	60,8±2,3	2230±39,6	72,8±1,2	39,5±2,3	9,1±0,2
7	21,3±1,1	57,4±2,1	2205±41,2	78,7±1,1	42,9±2,1	10,1±0,2
9	19,5±0,7	55,9±1,8	2180±40,7	80,4±0,7	44,3±1,8	11,1±0,4

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,7±0,9	100,8±0,6	2400±20,0	0	0	0
2	30,1±1,7	42,0±2,0	2090±43,8	70,0±1,9	58,3±2,1	12,9±1,1
3	12,8±1,9	24,9±2,9	1924±43,0	87,2±2,0	75,3±3,0	19,8±2,4
5	5,6±2,2	20,9±2,5	1879±44,8	94,4±2,2	79,3±2,6	21,7±2,5
7	1,4±0,3	18,5±1,8	1805±40,0	98,6±0,3	81,6±1,7	24,8±2,3
9	0,089±0,07	18,0±1,6	1578±44,5	99,91±0,07	82,2±1,5	34,2±2,4

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,7±0,9	100,8±0,6	2400±20,0	0	0	0
2	55,7±0,9	71,0±2,9	2230±37,3	44,6±1,4	29,5±3,1	7,1±0,8
3	35,4±1,9	67,1±2,0	2186±40,6	64,8±2,2	33,4±2,3	8,9±0,9
5	25,1±1,7	59,4±2,4	2180±40,1	75,0±1,9	41,0±2,7	9,2±0,9
7	18,8±2,1	56,6±2,4	2141±43,9	81,2±2,3	43,7±2,6	10,8±1,1
9	17,7±1,5	56,2±2,2	2118±28,6	82,3±1,6	44,2±2,3	11,7±0,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 10 Hz			Remoção (%) Frequência 10 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,6±0,5	100,9±0,3	2409±17,0	0	0	0
2	54,6±1,4	69,7±3,1	2216±39,0	45,8±1,4	31,0±3,2	8,0±2,2
3	35,0±2,2	65,6±2,5	2192±35,9	65,2±2,2	35,0±2,7	9,0±2,1
5	23,7±1,2	56,3±2,9	2135±43,6	76,5±1,2	44,2±3,0	11,4±2,4
7	17,6±0,9	54,0±1,4	2095±40,4	82,5±0,9	46,4±1,5	13,0±2,3
9	14,7±1,6	51,3±1,5	2040±42,0	85,4±1,7	49,1±1,6	15,3±2,3

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,6±0,5	100,9±0,3	2409±17,0	0	0	0
2	59,3±0,6	71,9±2,4	2251±45,3	41,0±0,8	28,7±2,5	6,6±1,2
3	37,9±1,2	68,5±2,4	2235±36,9	62,3±1,2	32,1±2,5	7,2±1,0
5	30,0±2,2	62,6±2,4	2204±31,4	70,1±2,1	38,0±2,5	8,5±0,7
7	24,3±1,5	58,6±2,5	2188±27,1	75,8±1,5	41,9±2,6	9,2±0,5
9	23,4±0,8	58,0±2,8	2165±24,3	76,7±0,7	42,5±2,9	10,1±0,4

Tabela – Configuração III

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,4±0,9	99,6±0,6	2498±26,3	0	0	0
2	33,2±1,2	70±1,5	2361±19,1	66,9±1,2	29,7±1,9	5,5±0,8
4	24,1±1,5	66,2±1,7	2321±21,4	75,9±1,5	33,5±2,0	7,1±1,4
7	6,8±1,7	54,8±2,1	2234±45,9	93,2±1,6	44,9±2,0	10,6±2,6
8	2,3±0,3	54,3±1,6	2065±35,7	97,7±0,3	45,4±1,8	17,3±2,3
9	0,05±6,8x10 ⁻³	53,3±1,3	1975±36,4	99,95±7,0x10 ⁻³	46,4±1,5	21,0±0,6
24	0,04±3,5x10 ⁻³	41,4±1,6	1678±31,2	99,96±3,2x10 ⁻³	58,4±1,7	32,8±0,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,4±0,9	99,6±0,6	2498±26,3	0	0	0
2	41,8±1,5	78,6±1,8	2390±10,7	58,4±1,6	21,1±2,0	4,3±1,2
4	28,3±1,8	74,4±1,5	2340±18,8	71,7±2,1	25,3±1,7	6,3±1,6
7	17,4±1,4	63,5±2,0	2255±43,9	82,6±1,5	36,2±1,8	9,7±2,6
8	11,6±1,2	62,9±2,0	2089±47,8	88,5±1,1	36,8±1,6	16,4±2,8
9	5,7±0,9	60,8±2,1	1998±10,5	94,3±0,9	38,9±1,7	20,0±1,2
24	0,05±5,8x10 ⁻³	58,1±1,7	1785±38,2	99,95±5,9x10 ⁻³	41,7±1,5	28,5±0,8

Tabela – Configuração IV

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Campo magnético			Remoção (%) Campo magnético		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,2±1,0	101,2±0,7	2453±17,0	0	0	0
2	43,6±2,3	58,9±1,6	2357±12,7	56,9±2,2	41,8±1,8	3,9±1,1
4	26,6±2,2	50,8±1,7	2279±19,5	73,8±1,9	49,7±1,9	7,1±0,7
6	12,1±2,5	48,9±1,7	2173±32,7	88,0±2,4	51,7±1,9	11,4±0,9
8	6,5±2,5	45,0±1,2	1970±41,0	93,5±2,5	55,5±1,3	19,7±1,5
9	0,05±8,6x10 ⁻³	44,3±1,5	1770±25,3	99,95±9,0x10 ⁻³	56,3±1,7	27,8±1,2
24	0,04±1,0x10 ⁻³	38,9±0,8	1452±34,1	99,96±1,3x10 ⁻³	61,6±0,9	40,8±1,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,2±1,0	101,2±0,7	2453±17,0	0	0	0
2	57,3±2,1	68,2±1,4	2365±6,5	43,3±1,9	32,6±1,6	3,6±0,9
4	41,0±2,3	65,3±2,1	2311±21,1	59,5±2,2	35,5±2,1	5,8±0,7
6	37,0±1,8	64,6±1,8	2282±25,2	63,4±1,4	36,2±1,8	7,0±0,6
8	23,1±1,9	63,0±1,3	2171±39,1	77,2±1,7	37,7±1,3	11,5±1,0
9	6,8±1,1	61,7±1,8	2042±17,6	93,3±1,1	39,0±1,8	16,8±0,8
24	0,05±4,2x10 ⁻³	52,2±1,6	1531±11,1	99,95±3,7x10 ⁻³	48,4±1,4	37,6±0,8

Tabela – Configuração V

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	103,0±0,7	101,3±0,6	2416±31,2	0	0	0
2	37,5±1,3	56,0±1,5	1968±56,1	63,6±1,1	44,6±1,1	18,5±3,1
4	11,2±1,2	44,5±1,6	1942±34,5	89,1±1,2	56,0±1,2	19,6±1,8
6	1,5±0,4	40,9±1,5	1862±31,3	98,5±0,4	59,5±1,7	22,9±1,2
7	0,03±5,6x10 ⁻³	41,0±0,8	1835±19,1	99,97±5,3x10 ⁻³	59,5±0,5	24,0±0,4
24	0,03±1,0x10 ⁻³	39,5±1,0	1743±39,9	99,97±1,0x10 ⁻³	61,0±0,8	27,9±0,7

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	103,0±0,7	101,3±0,6	2416±31,2	0	0	0
2	41,2±1,5	61,4±1,9	2019±23,1	60,0±1,2	39,4±1,5	16,4±0,9
4	12,1±1,1	48,7±1,7	1954±35,5	88,2±1,1	51,9±1,4	19,1±1,9
6	1,9±0,3	46,6±1,3	1908±17,6	98,0±0,3	54,0±1,0	21,0±0,7
7	0,03±3,0x10 ⁻³	46,3±1,4	1859±37,5	99,97±2,9x10 ⁻³	54,3±1,1	23,1±1,6
24	0,03±2,9x10 ⁻³	44,6±0,8	1807±26,8	99,97±1,9x10 ⁻³	56,0±1,1	25,2±1,1

Tabela – Configuração VI

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,5±1,3	101,9±2,4	2448±23,7	0	0	0
2	43,9±2,6	74,3±2,6	2011±20,1	56,7±3,1	27,1±1,2	17,8±0,5
5	21,2±1,8	67,9±2,5	1978±16,2	79,1±1,7	33,3±1,0	19,2±0,8
7	7,3±1,1	64,1±2,8	1948±11,1	92,7±1,1	37,1±1,5	20,4±1,0
8	0,18±0,03	60,9±2,9	1922±17,1	99,80±0,03	40,2±1,5	21,4±0,6
24	0,04±0,01	47,9±1,9	1765±11,5	99,96±0,01	53,0±0,7	27,9±1,0

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,5±1,3	101,9±2,4	2448±23,7	0	0	0
2	57,5±2,4	76,1±2,9	2012±20,8	43,3±3,1	25,3±1,3	17,8±0,9
5	26,4±2,3	68,3±2,1	1995±21,8	73,9±2,7	32,9±0,9	18,5±0,5
7	14,0±2,6	67,5±2,4	1950±12,6	86,1±2,8	33,7±1,4	20,3±0,4
8	1,4±0,3	66,8±3,0	1935±15,1	98,6±0,3	34,4±1,8	20,9±0,6
24	0,04±0,01	57,8±2,4	1829±14,6	99,96±0,01	43,3±1,1	25,2±0,3

Tabela – Configuração VII

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,9±0,8	100,3±0,7	2455±19,1	0	0	0
2	35,9±3,0	70,5±0,9	2025±11,2	64,3±3,1	29,7±0,5	17,5±0,2
5	9,5±1,0	57,2±2,2	2013±17,9	90,6±1,0	40,6±2,0	17,9±1,1
6	3,7±1,0	55,1±2,0	1992±15,0	96,3±1,0	45,0±2,1	18,8±1,2
7	0,04±0,01	54,6±2,4	1974±15,5	99,96±0,01	45,5±2,4	19,6±1,2
24	0,03±1,1x10 ⁻³	37,5±1,8	1802±19,1	99,97±9,6x10 ⁻⁴	62,6±1,7	26,6±0,4

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,9±0,8	100,3±0,7	2455±19,1	0	0	0
2	40,8±1,7	70,9±2,9	2041±16,8	59,5±2,0	29,3±2,5	16,8±1,3
5	12,1±1,4	63,8±1,9	2021±21,0	88,0±1,4	36,3±1,6	17,6±1,3
6	4,6±1,2	60,6±1,7	1993±16,2	95,4±1,2	39,5±1,5	18,8±1,2
7	0,04±2,5x10 ⁻³	60,4±1,8	1981±15,5	99,96±2,3x10 ⁻³	39,8±1,5	19,3±1,2
24	0,03±5,7x10 ⁻⁴	48,8±1,9	1905±11,1	99,97±7,7x10 ⁻⁴	51,3±2,1	22,4±0,9

Tabela – Configuração VIII

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Campo magnético			Remoção (%) Campo magnético		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,9±1,0	101,2±1,4	2438±19,1	0	0	0
2	39,6±2,8	73,4±1,0	2019±12,1	60,7±2,8	27,5±0,6	17,2±1,1
5	12,3±1,9	57,1±2,3	2011±18,9	87,8±1,8	43,5±3,0	17,5±1,4
6	4,7±0,6	54,8±1,9	1984±13,5	95,4±0,6	45,8±2,3	18,6±1,2
7	0,05±2,5x10 ⁻³	52,2±2,5	1957±14,0	99,94±2,7x10 ⁻³	48,4±2,5	19,7±0,1
8	0,03±1,1x10 ⁻³	47,9±1,2	1906±21,8	99,96±1,3x10 ⁻³	52,6±1,8	21,8±1,5
24	0,03±5,8x10 ⁻⁴	45,8±0,8	1798±22,5	99,97±5,5x10 ⁻⁴	54,7±1,4	26,2±1,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,9±1,0	101,2±1,4	2438±19,1	0	0	0
2	46,5±1,7	74,3±1,2	2042±14,3	53,9±1,7	26,5±2,2	16,2±1,1
5	13,3±1,5	63,4±1,4	2030±15,6	86,8±1,5	37,3±1,8	16,7±1,3
6	5,2±0,4	60,1±1,4	2020±18,1	94,8±0,5	40,6±1,7	17,1±1,4
7	1,3±0,3	59,3±2,9	1963±12,5	98,7±0,3	41,4±2,7	19,5±1,1
8	0,05±4,2x10 ⁻³	56,8±1,8	1946±20,5	99,94±4,5x10 ⁻³	43,9±1,7	20,2±0,2
24	0,03±1,1x10 ⁻³	52,4±1,1	1889±14,7	99,96±1,5x10 ⁻³	48,2±1,0	22,5±0,2

Tabela – Configuração IX

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,1±0,2	100,3±1,8	2426±35,9	0	0	0
2	49,8±2,7	63,7±2,5	1975±19,5	50,8±2,8	36,5±2,5	18,5±2,0
4	34,6±3,1	59,7±3,0	1970±19,0	65,7±3,2	40,5±2,2	18,7±2,0
6	4,8±1,7	54,4±2,9	1937±16,5	95,3±1,7	45,8±2,6	20,1±1,9
8	0,9±0,2	51,8±2,5	1855±16,6	99,1±0,2	48,3±2,4	23,5±1,8
24	0,03±5,3x10 ⁻³	36,7±0,6	1841±8,6	99,97±5,3x10 ⁻³	63,4±1,2	24,0±1,2

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,1±0,2	100,3±1,8	2426±35,9	0	0	0
2	52,4±1,9	66,9±1,4	2016±15,5	48,1±2,0	33,2±0,4	16,9±0,6
4	36,4±3,1	61,6±1,5	1988±20,0	63,9±3,1	38,6±1,2	18,0±2,0
6	6,7±3,4	58,7±1,0	1970±24,5	93,4±3,4	41,5±0,9	18,8±1,8
8	1,7±0,9	55,4±1,7	1908±23,0	98,3±0,9	44,8±1,5	21,3±2,1
24	0,04±3,0x10 ⁻³	41,6±1,3	1859±24,6	99,96±3,1x10 ⁻³	58,5±1,0	23,3±1,2

Tabela – Configuração X

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Frequência 5 Hz			Remoção (%) Frequência 5 Hz		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,0±0,7	101,7±1,1	2437±29,5	0	0	0
2	37,2±1,0	47,1±1,6	2047±22,7	63,2±0,9	53,7±1,4	16,0±1,8
4	22,2±2,0	42,0±2,9	1997±28,9	78,0±1,9	58,7±2,5	18,1±0,6
6	2,9±1,7	37,6±2,9	1968±21,0	97,2±1,7	63,0±3,2	19,2±1,8
8	0,04±0,01	34,4±2,0	1926±27,3	99,96±0,01	66,2±2,2	20,9±0,5
24	0,03±2,0x10 ⁻³	26,2±1,0	1826±25,7	99,97±1,9x10 ⁻³	74,2±1,2	25,1±1,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	101,0±0,7	101,7±1,1	2437±29,5	0	0	0
2	48,7±1,7	63,2±1,5	2092±18,2	51,7±1,5	37,8±0,8	14,1±1,6
4	35,0±1,7	55,6±2,5	2053±19,1	65,3±1,5	45,3±2,0	15,7±1,8
6	6,9±2,9	52,8±1,4	2028±19,7	93,2±2,8	48,1±0,9	16,8±1,6
8	1,1±0,5	43,2±1,6	1977±19,1	98,9±0,5	57,5±1,1	18,9±0,2
24	0,04±0,01	38,4±2,9	1868±25,1	99,95±0,01	62,3±2,5	23,3±1,8

Tabela – Configuração XI

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Campo magnético			Remoção (%) Campo magnético		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,3±0,3	100,9±1,5	2395±13,0	0	0	0
1	31,2±2,0	70,3±1,4	2110±20,0	68,9±1,9	30,3±1,4	11,9±0,4
2	21,7±3,0	61,2±0,5	2081±20,5	78,4±3,1	39,3±0,9	13,1±1,3
4	5,0±2,2	51,2±1,9	1998±16,5	95,0±2,2	49,3±1,2	16,5±1,1
5	0,03±0,01	44,9±1,3	1980±24,5	99,96±0,01	55,5±0,6	17,3±0,6
24	0,02±1,0x10 ⁻³	40,9±1,0	1823±22,1	99,98±9,7x10 ⁻⁴	59,4±0,5	23,9±0,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Sem campo			Remoção (%) Sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	100,3±0,3	100,9±1,5	2395±13,0	0	0	0
1	41,3±3,0	73,8±1,6	2102±32,6	58,8±3,0	26,8±1,7	12,2±1,8
2	28,0±2,3	65,9±1,4	2087±22,2	72,1±2,2	34,6±1,5	12,8±1,3
4	5,1±2,5	51,6±2,1	2000±27,0	94,9±2,4	48,8±1,3	16,5±1,6
5	0,04±0,01	47,7±1,8	1994±26,6	99,96±0,01	52,7±2,4	16,7±1,6
24	0,03±5,8x10 ⁻⁴	43,8±0,4	1834±29,0	99,97±5,0x10 ⁻⁴	56,5±0,2	23,4±1,6

Tabela – Dessorção do cromo

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Biorreator com campo			Concentração (mg/L) Biorreator sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	0	0	2479±29,7	0	0	2479±29,7
24	0,03±7,0x10 ⁻⁴	6,7±0,4	882±43,8	0,03±7,0x10 ⁻⁴	6,4±0,6	1022±50,2
48	0,04±1,4x10 ⁻³	6,9±0,3	801±48,1	0,04±1,4x10 ⁻³	6,2±0,4	847±50,9
72	0,05±7,0x10 ⁻⁴	6,8±0,2	787±48,1	0,05±7,0x10 ⁻⁴	6,1±0,4	842±39,6
96	0,05±7,0x10 ⁻⁴	6,7±0,3	689±46,7	0,05±1,4x10 ⁻³	6,1±0,5	746±52,3
120	0,05±7,0x10 ⁻⁴	6,5±0,3	575±53,7	0,05±1,4x10 ⁻³	6,3±0,7	648±56,6

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Erlenmeyer		
	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	0	0	2479±29,7
24	0,03±7,0x10 ⁻⁴	5,9±0,3	1953±42,4
48	0,03±7,0x10 ⁻⁴	5,6±0,3	1532±48,0
72	0,03±7,0x10 ⁻⁴	5,6±0,3	1497±45,9
96	0,03±7,0x10 ⁻⁴	5,6±0,3	1395±53,7
120	0,03±7,0x10 ⁻⁴	5,7±0,3	1181±49,5

Tabela – Dessorção do cromo pH 4

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Biorreator com campo			Concentração (mg/L) Biorreator sem campo		
	Cr (VI)	Cr Total	COT	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	0	0	2395±21,2	0	0	2395±21,2
24	0,03±1,4x10 ⁻³	7,6±0,3	1945±50,9	0,03±7,0x10 ⁻⁴	7,9±0,3	1983±41,0
48	0,04±1,4x10 ⁻³	7,3±0,3	1187±39,6	0,03±1,4x10 ⁻³	7,5±0,4	1453±52,3
72	0,04±7,0x10 ⁻⁴	8,1±0,3	608±40,7	0,04±7,0x10 ⁻⁴	7,9±0,2	664±45,5

Tempo de processo (h)	Concentração (mg/L) Erlenmeyer		
	Cr (VI)	Cr Total	COT
0	0	0	2395±21,2
24	0,02±7,0x10 ⁻⁴	8,5±0,3	2005±43,8
48	0,02±7,0x10 ⁻⁴	8,2±0,2	2014±51,6
72	0,03±1,4x10 ⁻³	8,0±0,2	1820±53,7