



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



**BIORREMOÇÃO DE CROMO POR BIOSURFACTANTES  
PRODUZIDOS A PARTIR DE MELAÇO DE SOJA EM SISTEMA DE  
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

**OLGA SILVA SANTOS**

Uberlândia – MG

2018



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



**BIORREMOÇÃO DE CROMO POR BIOSSURFACTANTES PRODUZIDOS  
A PARTIR DE MELAÇO DE SOJA EM SISTEMA DE FLOTAÇÃO POR AR  
DISSOLVIDO**

**Olga Silva Santos**

**Orientadoras: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Miriam Maria de Resende  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vicelma Luiz Cardoso**

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

**Uberlândia – MG**

**2018**

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

---

S237b Santos, Olga Silva, 1991-  
2018 Biorremção de cromo por biossurfactantes produzidos a partir de  
melaço de soja em sistema de flotação por ar dissolvido  
[recurso eletrônico] / Olga Silva Santos. - 2018.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.45>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Cromo. 3. Flotação. 4. Resíduos industriais. 5. Águas residuais. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

---

CDU: 66.0

Rejâne Maria da Silva – CRB6/1925

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 13 DE JULHO DE 2018

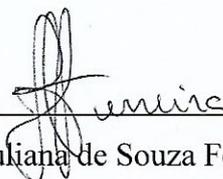
BANCA EXAMINADORA



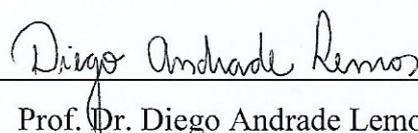
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Miriam Maria de Resende  
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vicelma Luiz Cardoso  
Co-orientadora (PPGEQ/UFU)



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



Prof. Dr. Diego Andrade Lemos  
(ICTE/UFTM)



Dr<sup>ª</sup>. Raquel Cristina Cavalcanti Dantas  
Bolsista pós-Doutorado (PNPD) – (FEQUI/UFU)

A minha família, amigos e a todos que acreditaram em mim.

---

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado me abençoando, iluminando meus caminhos e sempre me dando força e sabedoria para seguir em frente.

Aos meus pais pelo amor incondicional, compreensão, por tornarem o meu mestrado possível e por sempre acreditarem e confiarem em mim.

A minhas irmãs pelo amor, carinho e pelas sábias palavras e apoio quando mais precisava.

A minhas orientadoras Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Miriam Maria de Resende e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vicelma Luiz Cardoso pela orientação, disponibilidade, ensinamento compartilhado e paciência que tiveram comigo.

A Dr<sup>a</sup>. Raquel Cristina Cavalcanti Dantas pela ajuda, disponibilidade, colaboração e apoio.

A família NUCBIO pela contribuição e pelos momentos de descontração, conversas e amizades feitas.

Aos amigos da turma de mestrado, em especial, Laryssa, Bruna, Fernanda, Roberta e Igor, pelas várias festinhas surpresas, apoio, conversas, risadas e amizades conquistadas que com certeza serão para toda a vida.

A Thais pelo ombro amigo e força que sempre me deu, principalmente, nos momentos difíceis e, também, pela alegria compartilhada de morar na mesma casa.

A Luis pela amizade, por estar ao meu lado desde a graduação e ter me acompanhado nessa aventura, tornando-a bem mais fácil, leve e divertida.

Aos amigos de Aracaju que mesmo longe sempre encontravam uma forma de se fazerem perto, alegrando meus dias.

A Letícia por ter tornado a vida em Uberlândia bem mais alegre, pelas horas de conversas e amizade.

A Luis pela amizade, por estar ao meu lado desde a graduação e ter me acompanhado nessa aventura, tornando-a bem mais fácil, leve e divertida.

A FEQ pela oportunidade e apoio e a CNPq pelo apoio financeiro.

“A jornada de mil quilômetros começa com o primeiro passo”

(O Rei Leão)

---

---

## SUMÁRIO

---

---

1 -	INTRODUÇÃO.....	1
1.1 -	Objetivos.....	3
2 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 -	Cromo .....	4
2.1.1 -	Cromo hexavalente.....	5
2.1.2 -	Cromo trivalente.....	6
2.1.3 -	Cromo nas indústrias .....	6
2.2 -	Flotação.....	10
2.2.1 -	Flotação por ar dissolvido (FAD).....	12
2.2.1.1 -	Fundamentos e mecanismo do processo da FAD.....	13
2.2.1.2 -	Fatores que influenciam na FAD.....	17
2.3 -	Biossurfactantes .....	18
2.3.1 -	Ramfolídeos.....	21
2.3.2 -	Produção de biossurfactante.....	21
2.4 -	Melaço de soja .....	23
3 -	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 -	Produção de Biossurfactante.....	26
3.1.1 -	Microrganismo .....	26
3.1.2 -	Fonte de carbono .....	26
3.1.3 -	Meio de manutenção da cultura .....	26
3.1.4 -	Procedimento de produção do biossurfactante.....	27
3.2 -	Ensaio de Flotação .....	28
3.2.1 -	Efluente sintético.....	28
3.2.2 -	Testes preliminares.....	28
3.3 -	Delineamento Composto Central.....	32
3.4 -	Procedimentos Analíticos .....	33

3.4.1 - Tensão superficial .....	33
3.4.2 - Índice de emulsificação.....	34
3.4.3 - Concentração de biossurfactante.....	34
3.4.4 – Concentração de biomassa inicial .....	34
3.4.5 – Concentração de cromo (VI) .....	35
3.4.6 – Concentração de cromo total.....	35
3.4.7 – Concentração de cromo (III) .....	35
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1 – Produção de Biossurfactante.....	36
4.2 – Testes Preliminares de Flotação .....	37
4.3 –Delineamento Composto Central (DCC).....	45
4.3.1 – Percentual de remoção do cromo hexavalente .....	46
4.3.2 – Percentual de remoção do cromo total .....	51
4.3.3 – Validação dos modelos propostos no DCC.....	55
5 - CONCLUSÃO.....	59
5.1 – Conclusão.....	59
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61
APÊNDICE A .....	71
APÊNDICE B.....	73

---

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1:</b> Percentual de uso do cromo em diferentes indústrias. (Fonte: Adaptado de Dhal et al., 2013).	8
<b>Figura 2.2:</b> Diferentes tipos de flotação e suas principais aplicações. (Fonte: Adaptado de Cunha et al., 2010).	11
<b>Figura 2.3:</b> Esquema de sistema de flotação por ar dissolvido (FAD). (Fonte: Adaptado de Bahadori et al., 2013).	14
<b>Figura 2.4:</b> Representação esquemática da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação. (Fonte: Englert, 2008).	15
<b>Figura 2.5:</b> Mecanismos de colisão, adesão, nucleação e capturas de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (FAD). (Fonte: Rodrigues, 2010).	16
<b>Figura 2.6:</b> Tensão superficial, tensão interfacial e solubilização como função da concentração de surfactante (CMC representa a concentração micelar crítica). (Fonte: Adaptado de Mulligan, 2005).	19
<b>Figura 2.7:</b> Estrutura molecular do monoramnolípídeo e do diramnolípídeo. (Fonte: Adaptado de Banat et al., 2010).	21
<b>Figura 2.8:</b> Fluxograma da distribuição em massa do processamento da soja. (Fonte: Rodrigues, 2016).	24
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma da produção de biossurfactante.	27
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma dos testes preliminares.	29
<b>Figura 3.3:</b> Unidade de flotação.	31
<b>Figura 4.1:</b> Diagrama de Pareto em relação às variáveis estudadas para o percentual de remoção de cromo hexavalente.	47
<b>Figura 4.2:</b> Distribuição dos resíduos relativos ao percentual de remoção de Cr (VI).	49
<b>Figura 4.3:</b> Valores preditos em função dos valores observados relativos ao percentual de remoção de Cr (VI).	49
<b>Figura 4.4:</b> Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cr (VI) em relação às variáveis analisadas.	50
<b>Figura 4.5:</b> Perfil de contorno para o percentual de remoção de Cr (VI) em relação às variáveis analisadas.	50
<b>Figura 4.6:</b> Diagrama de Pareto em relação às variáveis estudadas para o percentual de remoção de cromo total.	51

<b>Figura 4.7:</b> Distribuição dos resíduos relativos ao percentual de remoção de cromo total. ....	53
<b>Figura 4.8:</b> Valores preditos em função dos valores observados relativos ao percentual de remoção de Cr total.....	53
<b>Figura 4.9:</b> Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cr total em relação às variáveis analisadas. ....	54
<b>Figura 4.10:</b> Perfil de contorno para o percentual de remoção de Cr total em relação às variáveis analisadas. ....	54
<b>Figura 4.11:</b> (a) Perfil de contorno para concentração final de Cr (VI) e (b) Perfil de contorno para a concentração final de Cr (III).....	55
<b>Figura A.1:</b> Curva de calibração para concentração de cromo (VI).....	72

---

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1:</b> Propriedades do cromo. ....	4
<b>Tabela 2.2:</b> Exemplos de sólidos que contém cromo em sua composição. ....	5
<b>Tabela 2.3:</b> Aplicação industrial e características dos compostos de cromo. ....	7
<b>Tabela 2.4:</b> Diferentes técnicas de flotação e principais características. ....	12
<b>Tabela 2.5:</b> Tipos de biossurfactantes e microrganismos produtores. ....	20
<b>Tabela 2.6:</b> Composição do melaço de soja em base seca. ....	24
<b>Tabela 3.1:</b> Composição do meio ágar nutriente (Rodrigues, 2016). ....	26
<b>Tabela 3.2:</b> Composição do efluente sintético. ....	28
<b>Tabela 3.3:</b> Condições operacionais dos testes preliminares. ....	30
<b>Tabela 3.4:</b> Concentração de coagulante e biossurfactante dos testes preliminares. ....	31
<b>Tabela 3.5:</b> Valores reais e codificados das variáveis analisadas. ....	32
<b>Tabela 3.6 :</b> Matriz do delineamento composto central. ....	33
<b>Tabela 4.1:</b> Dados de avaliação do ramnolipídeo. ....	36
<b>Tabela 4.2:</b> Volumes de água saturada analisados e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 1. ....	38
<b>Tabela 4.3:</b> Valores iniciais de pH analisados e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 2. ....	39
<b>Tabela 4.4:</b> Concentração de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 3. ....	40
<b>Tabela 4.5:</b> Condições operacionais de pH e de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 4. ....	41
<b>Tabela 4.6:</b> Concentração de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 5. ....	42
<b>Tabela 4.7:</b> Valores iniciais do pH do meio e concentrações finais de cromo total do ensaio 6. ....	43
<b>Tabela 4.8:</b> Tipo de cromo, pH inicial do meio e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 7. ....	44
<b>Tabela 4.9:</b> Delineamento composto central com as variáveis estudadas e as respostas analisadas. ....	46
<b>Tabela 4.10:</b> Valores encontrados para as faixas que maximizam as respostas dentro das regiões ótimas. ....	55

<b>Tabela 4.11:</b> Dados obtidos pelo experimento de validação do modelo. ....	56
<b>Tabela 4.12:</b> Comparação dos resultados de remoção de Cr (VI) e de Cr Total. ....	58
<b>Tabela A.1:</b> Concentrações de cromo hexavalente e respectivas absorbâncias lida em espectrofotômetro. ....	71
<b>Tabela A.2:</b> Valores reais e codificados das variáveis analisadas do DCC para Cr (III). ....	73
<b>Tabela A.3:</b> Matriz do DCC para o Cr (III). ....	73

---

## RESUMO

---

O ramo industrial apresenta como característica o uso de grandes volumes de água e, muitas vezes, de metais pesados, gerando efluentes com concentrações preocupantes destes metais, dentre os quais se destaca o cromo. Tal elemento em seu estado hexavalente apresenta alta toxicidade e propriedades carcinogênicas, necessitando, assim, de tratamento para sua remoção. São várias as técnicas empregadas para este fim, sendo que a flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido amplamente utilizada por apresentar diversas vantagens. Sendo assim, o presente trabalho estudou o uso da flotação por ar dissolvido na biorremoção de cromo, empregando como coletor o biossurfactante produzido por *Pseudomonas aeruginosa* a partir do melaço de soja. O biossurfactante, ramnolípido, foi avaliado quanto à tensão superficial, índice de emulsificação e concentração de biossurfactante, cujos valores obtidos foram de 34,16 mN/m, 100% e 9,02 g/L, respectivamente. Além disso, foram realizados diversos testes preliminares a fim de avaliar a influência do volume de água saturada, do pH, da concentração de biossurfactante, da presença ou não de coagulante (sulfato ferroso) e da velocidade de agitação no processo de remoção do cromo. Os resultados destes testes mostraram que o pH e a concentração de ferro foram fatores determinantes na redução do teor de cromo hexavalente. Com isso, foi proposto um delineamento composto central (DCC) com duas variáveis e três réplicas no ponto central para otimizar a remoção de cromo de soluções aquosas. As variáveis independentes analisadas foram o pH (3,17 – 8,83) e a concentração de ferro (0 – 225 mg/L) no meio, enquanto que as respostas estudadas foram os percentuais de remoção de cromo (VI) e total. Para a realização do DCC todos os experimentos foram realizados em duplicata com concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L, volume de solução de 500 mL, 200 mL de água saturada, etapa de mistura rápida de 6 minutos a 120 rpm e concentração de biossurfactante bruto igual a 9 g/L. Os resultados obtidos demonstraram que em pH ácido e altas concentrações de ferro o percentual de remoção do Cr (VI) aumentou, enquanto que, para o cromo total, o melhor resultado foi para maior concentração de ferro e pH próximo ao neutro. Desta forma, a fim de validar os experimentos foram utilizados os valores de 3,5 para o pH e 180 mg/L para a concentração de ferro. Os percentuais de remoção de Cr (VI) e Cr total obtidos na validação foram de 100 e 57,55%, respectivamente, e os previstos pelo modelo foram de 100 e 57,79%, respectivamente. A partir da análise dos resultados alcançados, tornou-se evidente que a FAD e o biossurfactante produzido foram eficientes na remoção de cromo de soluções aquosas.

Palavras-chave: Cromo, biorremoção, biossurfactante, flotação por ar dissolvido.

---

## ABSTRACT

---

The industrial branch has as characteristic the use of great volumes of water and, often, of heavy metals, generating liquid effluents with preoccupying concentrations of these metals, among which stands the chrome. Such element in its hexavalent state presents high toxicity and carcinogenic properties, thus requiring treatment for its removal. There are several techniques used for this purpose, and dissolved air flotation (DAF) has been widely used because it presents several advantages. Therefore, the present work studied the use of dissolved air flotation in chromium bioremediation, using as binder the biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* from soybean molasses. The biosurfactant, rhamnolipid, was evaluated for surface tension, emulsification index and biosurfactant concentration, whose values were 34.16 mN/m, 100% and 9.02 g/L, respectively. In addition, several preliminary tests were carried out to evaluate the influence of saturated water volume, pH, biosurfactant concentration, presence of coagulant (ferrous sulphate) and stirring speed in the chromium removal process. The results of these tests showed that pH and iron concentration were determining factors in reducing the content of hexavalent chromium. Thereby, a central composite design (CCD) with two variables and three replicates at the central point was proposed to optimize the removal of chromium from aqueous solutions. The independent variables analyzed were pH (3,17 – 8,83) and iron concentration (0 – 225 mg/L) in the medium, while the studied responses were the percentages of removal of chromium (VI) and total. To execute the CCD, all experiments were performed in duplicate with initial Cr (VI) concentration of 100 mg/L, 500 mL of solution volume, 200 mL of saturated water, 6 minute fast mixing step at 120 rpm and concentration of biosurfactant equal to 9 g/L. The results showed that in acidic pH and high concentrations of iron the percentage of Cr (VI) removal increased, whereas for total chromium the best result was for higher iron concentration and pH near neutral. Thus, in order to validate the experiments, the values of 3.5 for pH and 180 mg/L for the iron concentration were used. The percentages of Cr (VI) and total Cr removal obtained in the validation were 100 and 57.55%, respectively, and those predicted by the model were 100 and 57.79%, respectively. From the analysis of the results achieved, it became evident that the DAF and the biosurfactant produced were efficient in the removal of chromium from aqueous solutions.

Keywords: Chromium, bioremediation, biosurfactant, dissolved air flotation.

---

## 1 - INTRODUÇÃO

---

O ramo industrial tem como característica o uso de água em seus diversos setores, como têxtil, de curtume, farmacêutico, de papel e celulose, acarretando a geração de grandes volumes de efluentes industriais. Como a água é aplicada em diferentes partes dos processos, tais efluentes apresentam em sua composição final inúmeras substâncias químicas como, por exemplo, corantes, metais pesados, substâncias de base orgânica, entre outras (BARROS et al., 2017). O descarte inapropriado e de forma não controlada destes resíduos industriais causam impactos ambientais severos, podendo alterar a composição do meio no qual são despejados e levando à contaminação da biota presente e do consumidor final desta água, ocasionando sérios riscos à saúde (FARIAS et al., 2007; ABBASI-GARRAVAND e MULLIGAN, 2014).

Metais pesados estão presentes na composição da grande maioria dos efluentes produzidos pelos setores industriais. Tais substâncias são tóxicas e recebem esse nome por apresentarem densidade superior a 5 g/cm<sup>3</sup>. Cromo, chumbo, mercúrio e cobre são alguns exemplos de metais pesados. Além de serem mais densos, esses metais também são considerados não biodegradáveis e bio-acumulativos, resultando em múltiplos riscos à saúde uma vez inseridos na cadeia alimentar (BARROS et al., 2017; JACOB et al. 2018).

Dentre estes poluentes, o cromo é considerado uma das principais ameaças ao meio ambiente, sendo que seu despejo na natureza ocorre, principalmente, por efluentes de indústrias metalúrgicas, siderúrgicas, de curtumes, têxteis, entre outras. Além disso, apesar da existência de rigorosas regras quanto ao uso deste elemento e a sua liberação, os efluentes contendo este metal, geralmente, excedem os valores limites imposto pelas legislações vigentes (FREITAS, 2006; CRISOSTOMO et al., 2016).

Na natureza, o cromo pode existir em diversos estados de oxidação, no entanto, são as formas trivalente e hexavalente as consideradas mais estáveis, sendo esta última a sua forma mais tóxica e causadora de problemas de saúde como danos renais, pulmonares, hepáticos e gastrointestinais. Com isso, dada a toxicidade de seus compostos, é de suma importância a remoção de cromo, especialmente cromo (VI), de águas residuais previamente a sua emissão em corpos de água (SAMYKANNU e ACHARYL, 2017).

Dentro deste contexto, pesquisas surgem com o intuito de propor técnicas alternativas para o tratamento de efluentes dessas indústrias a fim de remover os compostos de cromo presentes ou controlar a emissão e difusão destes nos corpos receptores no meio

## ***INTRODUÇÃO***

---

ambiente, uma vez que os tratamentos convencionais muitas vezes são antieconômicos e não tem uma eficiência elevada (FREITAS, 2006; JACOB et al., 2018).

Técnicas como flotação, adsorção, precipitação química, filtração por membranas, entre outras, vêm se mostrando efetivas na remoção de metais tóxicos e apresentam um custo-benefício atrativo. A flotação em seus diversos tipos tem inúmeras aplicações, sendo que a flotação por ar dissolvido tem ganhado relevância nessa área de tratamento de efluentes industriais assim como na recuperação e remoção de metais pesados (MARTINS, 2009; BARROS et al., 2017; DELIYANNI et al., 2017).

Em suma, a flotação consiste em uma operação de separação sólido-líquido na qual partículas em suspensão aderem à superfície de bolhas de gás promovendo, assim, a sua separação da fase líquida. Como a formação de flocos em suspensão é um ponto crucial para que ocorra a flotação, geralmente é necessária uma etapa de coagulação/floculação. Além disso, é comum o uso de alguns reagentes como coletores, depressores e espumantes, para que a operação seja mais eficaz (MARTINS 2009; PEREIRA et al., 2018).

Com relação aos coletores, os surfactantes químicos surgem como uma das substâncias mais empregadas para este fim devido a sua característica anfipática, entretanto, são tóxicos e não são biodegradáveis. Dessa forma, os surfactantes de origem microbiana, também denominados de biossurfactantes, aparecem como potenciais substitutos àqueles de origem química (SINGH e CAMEOTRA, 2004; KHOSHDAST et al., 2011; ROCHA E SILVA et al., 2018).

De acordo com Das et al. (2009), dentre as inúmeras vantagens dos biossurfactantes como a biodegradabilidade, toxicidade baixa, maior compatibilidade ambiental e efetividade em largas faixas de pH e temperatura, outro fator atrativo é o fato de a sua produção ocorrer a partir de resíduos agroindustriais, barateando o custo de produção e promovendo uma melhor destinação para tais resíduos. Sendo assim, este trabalho avaliou a aplicação do biossurfactante juntamente com a técnica de flotação por ar dissolvido para remoção cromo de soluções aquosas.

Diante do exposto, os objetivos do trabalho são apresentados a seguir.

### **1.1 - Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho consiste em estudar a aplicação de biossurfactante produzido por *Pseudomonas aeruginosa* a partir da utilização do melaço de soja na biorremoção do cromo empregando a técnica de flotação por ar dissolvido, visando propor uma contribuição para o melhor destino do coproduto agroindustrial (melaço de soja) bem como tratar efluentes com a presença de cromo.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Produzir ramnolipídeo a partir da linhagem bacteriana *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145, utilizando o melaço de soja como fonte alternativa de carbono;
- Avaliar a produção de biossurfactante e suas características quanto a tensão superficial, índice de emulsificação e concentração de biossurfactante;
- Analisar os resultados de remoção de cromo do efluente e as interações entre os contaminantes e os efluentes contendo o biossurfactante;
- Avaliar possíveis agentes coadjuvantes ao biossurfactante no processo de coagulação/floculação;
- Determinar a melhor contração de biossurfactante e as principais variáveis que influenciam o processo de remoção de cromo;
- Otimizar o processo de flotação para a remoção de cromo com o uso do biossurfactante, realizando um delineamento composto central;
- Comparar os resultados obtidos de remoção com os valores encontrados na literatura.

---

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 - Cromo

O cromo encontra-se presente em diversos processos industriais, principalmente em indústrias metalúrgicas, de cromagem, de curtimento de couro, entre outras (CHOI, 2018). Trata-se de um elemento da classe dos metais, sendo considerado um metal de transição por conseguir formar compostos de coordenação e um metal pesado devido a sua densidade (FREITAS, 2006). Na Tabela 2.1, é possível verificar algumas de suas principais propriedades físicas (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

**Tabela 2.1:** Propriedades do cromo.

Propriedades	
Massa molecular	51,996
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,2
Ponto de fusão (°C)	1900
Ponto de ebulição (°C)	2672

Além das propriedades apresentadas na Tabela 2.1, é inferido a este elemento as características de ser um metal acinzentado, cristalino, insolúvel em água, mas solúvel em ácidos fortes, resistente à corrosão e não consideravelmente dúctil ou maleável (BAYER, 2005; FREITAS, 2006).

Segundo Mella (2013), o cromo está presente no ar, no solo e na água, sendo suas variações químicas consideradas poluentes, podendo ocasionar impactos ambientais ao meio ambiente e problemas graves de saúde ao ser humano. Além disso, a poluição e contaminação ocasionada por esse elemento também se deve ao fato de ele alcançar os lençóis freáticos com facilidade e cursos de água que são fontes de abastecimento da população, como também pode ser absorvido por plantas, entrando, assim, na cadeia alimentar (COLLA et al., 2014).

Os processos industriais liberam em seus efluentes, em sua grande maioria, o cromo na sua forma hexavalente e trivalente contendo concentrações que variam de decimais a centenas de miligramas por litro, estando estes valores, geralmente, acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente do país. No Brasil, a legislação que determina os valores máximos permitidos de cromo nos efluentes é a do CONAMA, sendo 0,1 mg/L e

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

1,0 mg/L para a sua forma hexavalente e trivalente, respectivamente. Porém, de acordo com as diretrizes de água potável da Organização Mundial da Saúde (OMS), os limites máximos permitidos para cromo hexavalente e cromo total (incluindo Cr (III), Cr (VI) e outras formas) são de 0,05 e 2 mg/L, respectivamente (CONAMA, 2008; OZTURK et al., 2012; CRISOSTOMO et al., 2016; CHOI, 2018).

O cromo é considerado o sétimo metal mais abundante na Terra, contudo, na natureza não é encontrado na forma livre, mas sim em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. A cromita, de fórmula molecular  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , é considerado o seu mais importante minério, o qual é vastamente distribuído na superfície terrestre e contém em sua composição cerca de 40 a 50% de cromo (AZEVEDO e CHASIN, 2003; FREITAS, 2006). A Tabela 2.2 apresenta alguns dos sólidos que apresentam cromo em suas composições.

**Tabela 2.2:** Exemplos de sólidos que contém cromo em sua composição.

Tipo de sólido	Concentração típica ( $\mu\text{mol/g}$ )
Litosfera	2,4
Granito	0,4
Carbonato	0,2
Sedimento em águas marinhas profundas	1,8
Matéria fluvial suspensa	3,6

Fonte: Mella (2013).

Embora exista em diversos estados de valência que variam do -2 a +6, as formas mais comumente encontradas são Cr (III) e Cr (VI), as quais exibem diferentes propriedades químicas que estão relacionadas aos seus estados de oxidação (OZTURK et al., 2012; TOLEDO et al, 2013; SHARMA et al, 2018).

### *2.1.1 – Cromo hexavalente*

Normalmente encontrado na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ), o cromo hexavalente, em comparação aos outros estados de oxidação, é considerado muito mais tóxico e o segundo mais estável, tornando o seu controle de poluição mais importante (OZTURK et al., 2012).

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

De acordo com a Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2012), alguns compostos hexavalentes, tais como óxido de cromo (VI) (ou ácido crômico), e os sais de amônio e de metal alcalino, como sódio e potássio, de ácido crômico são facilmente solúveis em água. Também é possível inferir a estes compostos o fato de que são reduzidos à forma trivalente na presença de matéria orgânica oxidável. No entanto, em águas naturais onde existe uma baixa concentração de materiais, compostos de cromo hexavalentes são mais estáveis.

Vale ressaltar que o cromo (VI) é apontado como sendo também uma fonte de várias doenças cancerígenas, sendo que em níveis de exposição de curto prazo acima do nível máximo permitido, o Cr (VI) causa irritação ou ulceração da pele e do estômago. Já a longo prazo pode causar dermatite, danos ao fígado, à circulação renal e ao tecido nervoso, e até a morte quando em altas doses. Dessa forma, torna-se de extrema importância o seu controle de poluição no ambiente (OWLAD et al., 2009).

### *2.1.2 – Cromo trivalente*

Ao contrário da forma hexavalente, o cromo trivalente é considerado um nutriente essencial, como micronutriente, e relativamente não tóxico para mamíferos e humanos, por apresentar uma baixa tendência a bioacumulação no corpo humano, sendo perigoso apenas em altas concentrações. Além disso, é tido como a forma mais estável do elemento tanto no solo como em soluções aquosas e de uso industrial (MELLA, 2013; SHARMA et al, 2018).

Em contrapartida, por ser quase insolúvel em pH neutro, tende a ser adsorvido na superfície do solo ou precipitar como hidróxido de cromo em meios alcalinos ou levemente ácido, levando a apresentar um alto potencial de contaminação ambiental, especialmente de aquíferos e águas superficiais (OWLAD et al., 2009; DHAL et al., 2013).

### *2.1.3 – Cromo nas indústrias*

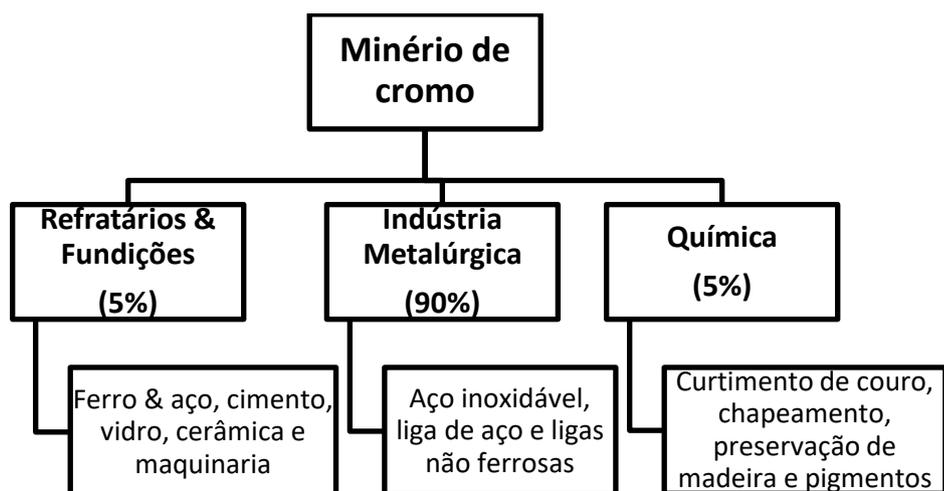
Dhal et al. (2013) afirmam que o cromo e seus compostos estão presente em muitos setores do ramo industrial. Um dos fatores para o seu uso é o fato de ser resistente a agentes corrosivos comuns à temperatura ambiente. Na Tabela 2.3 e Figura 2.1 é possível observar aplicação industrial e características dos compostos de cromo e o percentual de uso do cromo em diferentes indústrias, respectivamente.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 2.3: Aplicação industrial e características dos compostos de cromo.

<b>Composto</b>	<b>Valência do cromo</b>	<b>Solubilidade em água</b>	<b>Processo produtivo</b>	<b>Usos</b>
<b>Ligas ferrosas (ferrocromo)</b>	Zero, (III) e (VI)	Insolúvel	Fundição e siderurgia	Aço inoxidável; construção civil
<b>Ligas não-ferrosas</b>	Zero	Insolúvel	Fundição	Construção civil
<b>Eletrodos de Cr e outros materiais</b>	Zero	Insolúvel	Fábrica de eletrodos	Soldagem
<b>Anidrido crômico ou “ácido crômico”</b>	(VI)	67,5 g/100 mL a 100 °C	Indústria química	Banhos galvânicos; inibidor de corrosão
<b>Óxido crômico</b>	(III)	Insolúvel	Fábrica de pigmentos, cerâmica e borracha	Tintas; cerâmica refratária; borracha
<b>Dióxido crômico</b>	(IV)	Insolúvel	Fitas magnéticas	Gravação
<b>Cromato de chumbo</b>	(VI)	Insolúvel	Fábrica de pigmentos	Tinta
<b>Cromato de zinco</b>	(VI)	Pouco solúvel	Fábrica de pigmentos	Tinta antioxidante
<b>Dicromato de potássio</b>	(VI)	Solúvel	Indústria química	Produção de compostos de cromo
<b>Sulfato de cromo básico</b>	(III)	Muito pouco solúvel	Curtume	Couro

Fonte: Adaptado de Azevedo e Chasin (2013).



**Figura 2.1:** Percentual de uso do cromo em diferentes indústrias. (Fonte: Adaptado de Dhal et al., 2013).

Como mostra a Figura 2.1, do total da produção de minério de cromo, 90% é usado na indústria metalúrgica e somente 5% é usado no refratário e na química. Vale ressaltar que, na indústria de curtume, entre 80 a 90% do couro é curtido com produtos químicos contendo cromo, dos quais cerca de 40% do cromo utilizado é descarregado no efluente final na forma de Cr (VI) e Cr (III). Dentro deste contexto, do ponto de vista ambiental e sanitário, torna-se necessária a redução das concentrações finais de cromo nos efluentes industriais até os limites permitidos antes da descarga para o meio ambiente (DHALL et al., 2013; MAHMOUD e LAZARIDIS, 2015).

São vários os tratamentos empregados com o intuito de remover o cromo de sistemas de águas contaminadas. Os métodos tradicionais, apesar de largamente utilizados, muitas vezes tornam-se ineficazes (YAN et al., 2018). A precipitação química, por exemplo, ainda é uma das técnicas mais utilizadas, contudo, apresenta problemas com relação a disposição final dos resíduos sólidos. Além disso, é ineficaz quando se trata de metais que existem em matrizes complexas solúveis ou em formas aniônicas, como é o caso do cromo (VI), o qual, devido a isso, não reage com íons carbonato ou hidróxido para formar um precipitado de cromo, a menos que seja, primeiro, reduzido a cromo (III) (MAHMOUD e LAZARIDIS, 2015). Para isso, Abyaneh e Fazelipour (2016) relatam que um agente precipitante, normalmente sais ferrosos, é utilizado para fazer esta conversão do cromo (VI) para cromo (III), o qual pode posteriormente ser removido por outra técnica, como a flotação. A Equação 1 contém a reação de precipitação do cromo.



Outras técnicas surgem como objeto de pesquisa como a adsorção, tecnologia com membranas, troca de íons, métodos eletroquímicos e uma que se destaca é flotação, em especial a flotação por ar dissolvido (FAD), por apresentar um custo-benefício melhor, facilidade de operação e maior eficiência de remoção de sólidos (AMARAL FILHO et al., 2016; YENIAL e BULUT, 2017; YAN et al., 2018).

Bencke (1987) investigou a viabilidade do uso da FAD no tratamento de efluentes contendo cromo. Soluções de 200 mg/L de Cr (III) e Cr (VI) foram estudadas quanto às condições ideais de precipitação, às características de sedimentação e de FAD em regime descontínuo e contínuo. O processo de FAD foi o que apresentou melhores resultados com relação a cinética de separação sólido/ líquido e mostrou ser eficiente para tratar as soluções de cromo (VI) quando reduzidas com sulfito de sódio, tanto em termos cinéticos de separação sólido/líquido quanto em termos de clarificação das soluções.

Dalcin et al. (2011) avaliaram a utilização de um filtro biológico contínuo para remoção de cromo hexavalente. Para isso, estudaram o comportamento hidrodinâmico do sistema e através de um delineamento composto central otimizaram as variáveis concentração inicial de cromo e o pH do meio. As curvas de contorno e a resposta superficial mostraram um ótimo comportamento em 3,94 mg/L de concentração de  $[\text{Cr}_0]$  e um pH de 6,2, obtendo uma remoção média de  $93,45 \pm 0,5\%$ .

Esmaeili et al. (2014) avaliaram a flotação por ar dissolvido como um possível método de tratamento para a remoção de cromo de soluções aquosas e de águas residuárias, utilizando cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) como coagulantes no pré-tratamento das águas residuais. A remoção máxima de cromo foi alcançada com o coagulante PAC (98%). Além disso, uma rede neural artificial foi utilizada para a predição do sistema de FAD, sendo que o melhor neurônio utilizado para a predição da porcentagem de remoção de cromo da água residuária interpolada foi de 6%.

Abyaneh e Fazaelpoor (2016), em sua pesquisa, empregaram a flotação para remoção de Cr (III) de soluções aquosas, utilizando ramnolípídeo (RL) como coletor no processo e  $\text{FeSO}_4$  como agente redutor do Cr (VI) a Cr (III). Foram avaliados os efeitos de pH, taxa de fluxo de ar, relações molares RL/Cr e Fe/Cr no desempenho do sistema de flotação. Os resultados mostraram que todos os fatores avaliados tiveram efeitos significativos

no desempenho da flotação, a qual juntamente com o biossurfactante foram altamente eficazes, resultando em eficiências de remoção de cromo superiores a 95%.

Dias et al. (2016) estudaram o uso de um campo magnético gerado por ímãs permanentes de neodímio em cultura mista na remoção de cromo (VI), cromo total e carbono orgânico total (COT), sendo que a concentração inicial de cromo (VI) foi de 100 mg/L. Ao analisar os resultados, concluíram que a frequência do campo magnético de 5 Hz apresentou maior remoção de Cr (VI) (100%), cromo total (82%) e COT (34%) quando comparada com as frequências de 3 e 10 Hz e com a ausência de exposição ao campo magnético.

### **2.2 – Flotação**

A flotação é compreendida como uma técnica de separação físico-química baseada na adesão e transporte de particulados, partículas minerais, óleos, colóides, entre outros, pelo ar ou bolhas de gás. Em outras palavras, é um processo de separação baseado nas propriedades interfaciais, hidrofobicidade superficial e hidroflicidade, das fases participantes do processo, no qual o aglomerado bolha-partícula apresenta densidade inferior a do líquido e sobe à superfície, acumulando-se e formando o produto flotado (FÉRIS, 1998; PINHEIRO, 2011). São diversas as suas aplicações, principalmente, por apresentar baixo custo para o tratamento de águas e efluentes, beneficiamento mineral, fermentação, remoção de tinta, micro-oxigenação de vinho, dentre outros (PRAKASH et al., 2018).

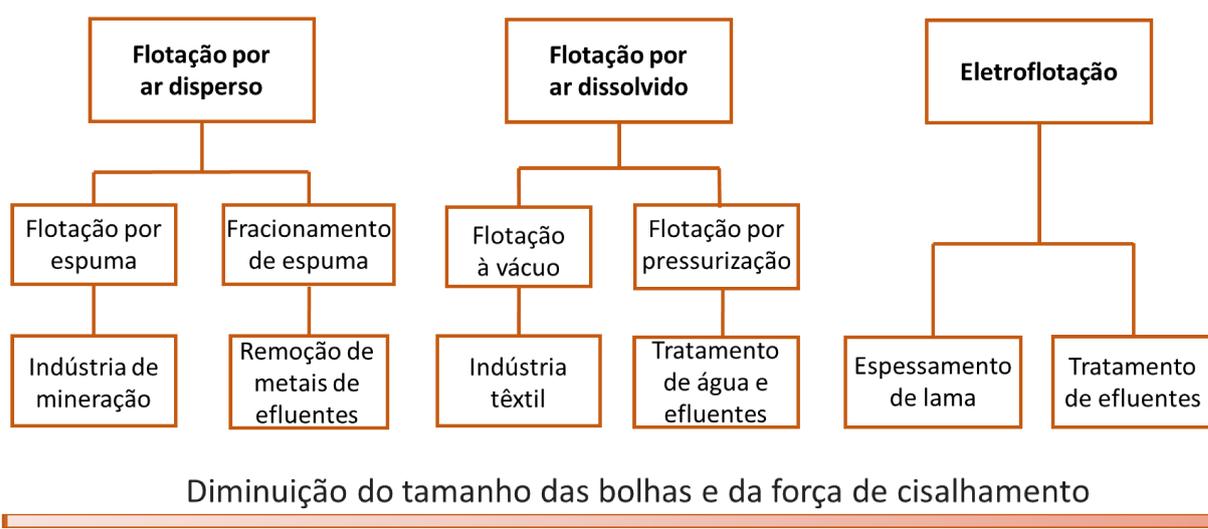
De forma geral, segundo Pinheiro (2011), a flotação envolve três fases que participam do processo: a fase sólida, representada pelas partículas sólidas, polares ou apolares, que se deseja flotar, a fase líquida, representada pela água como solvente universal de características polares e a fase gasosa, a qual é representada pelas bolhas de ar ou gás, cujas moléculas são apolares.

Inicialmente, a flotação era utilizada apenas no processamento mineral, para separação sólido-sólido, utilizando espumas estáveis para separar seletivamente diferentes minerais uns dos outros. Para o seu uso em tratamento de efluentes industriais e águas, faz-se necessário diferentes equipamentos e são consideradas outras variáveis de processo, diferentes das ponderadas no tratamento de minérios (RUBIO et al., 2002; AZEVEDO, 2013). A seguir são mostradas algumas diferenças nessas duas áreas de atuação (RUBIO et al., 2002):

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Na flotação mineral é necessário produzir uma espuma estável na superfície livre da célula de flotação. Já em aplicações para o tratamento de águas residuais isso não se faz necessário;
- O tipo de separação: sólido/sólido/líquido no processamento mineral e sólido/líquido, sólido/líquido1/líquido2 ou líquido/líquido no tratamento de água;
- No tratamento de água ou efluentes, as partículas a serem removidas são extremamente pequenas ou até mesmo coloidais, as microbolhas (<100  $\mu\text{m}$ ) são empregadas, enquanto que na flotação de minérios, bolhas de tamanho médio a grande (300 – 1500  $\mu\text{m}$ ) são ótimas;
- O teor de sólidos suspensos, uma vez que as microbolhas não flutam partículas densas e grandes, especialmente em altas concentrações de sólidos (4 – 5% em massa);
- Em tratamento de águas e efluentes, geralmente, são flotados agregados coloidais ao invés de sólidos dispersos. Com isso, altas taxas de cisalhamento devem ser evitadas afim de que não haja destruição dos agregados. Esse tipo de problema não foi encontrado previamente na flotação de minérios.

Do mesmo modo que apresenta um vasto campo de aplicação, a flotação também apresenta diversos tipos com aplicações principais, como mostra a Figura 2.2, e com características diferentes, como demonstra a Tabela 2.4.



**Figura 2.2:** Diferentes tipos de flotação e suas principais aplicações. (Fonte: Adaptado de Cunha et al., 2010).

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

**Tabela 2.4:** Diferentes técnicas de flotação e principais características.

<b>Técnica</b>	<b>Característica</b>	<b>Diâmetro da bolha (mm)</b>
Flotação por ar disperso	Geração mecânica de bolhas por meio de um rotor	0,5 – 1
Flotação por ar dissolvido	Formação de bolhas decorrente da cavitação de água saturada com ar pela despressurização desta através de restrições	0,05 – 0,1
Eletroflotação	Soluções aquosas diluídas sofrem eletrólise, formando bolhas de H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>	0,01 – 0,04
Flotação em coluna	Aeração da suspensão através de meios porosos com o uso ou não de tensoativos	0,2 – 1
Flotação centrífuga	Injeção de ar ou sucção em uma célula cilíndrica originam as bolhas	0,1 – 1
Flotação a jato	Aeração de um tubo descendente por sucção utilizando um sistema constritor de fluxo	0,1 – 0,8

Fonte: Adaptado de Féris (1998).

Nesta dissertação será abordada a técnica de flotação por ar dissolvido, uma vez que foi o método de tratamento utilizado no trabalho.

### *2.2.1 – Flotação por ar dissolvido (FAD)*

O processo de flotação por ar dissolvido teve sua primeira aplicação na década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel, sendo hoje amplamente empregado na indústria de processamento de alimentos, petroquímica, sistemas de tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais, por exemplo (LUZ et al., 2004).

Prakash et al. (2018) em seu estudo afirmam que a FAD é uma das potenciais técnicas de separação de contaminantes da água como partículas, gotículas ou microrganismos em uma faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Além disso, de acordo com Rubio et al. (2002) e Quartaroli et al. (2014), desde o seu surgimento, a flotação por ar dissolvido, cujas limitações anteriores estão sendo resolvidas, vem ganhando espaço rapidamente em diversos setores industriais por ser um dos processos mais econômicos e efetivos e possuir as mais variadas aplicações como:

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

- clarificação e recuperação de águas residuais de refinarias;
- separação de sólidos e outros particulados em estações de tratamento de água potável;
- espessamento de lamas e separação de flocos biológicos;
- remoção/separação de íons;
- tratamento de minerais ultrafinos;
- remoção de sólidos orgânicos, óleos dissolvidos e compostos orgânicos voláteis (compostos orgânicos tóxicos dissolvidos).

Além da vasta aplicabilidade, a FAD também apresenta outras vantagens como (MARTINS, 2009; AZEVEDO, 2013; THOMPSON JUNIOR, 2013):

- Elevada cinética de separação sólido/líquido;
- Menor área requerida para instalação da unidade;
- Alta eficiência na remoção de sólidos e, conseqüentemente, maior clarificação das águas;
- As microbolhas podem remover parte das substâncias voláteis eventualmente presente na água;
- Operação da estação de tratamento em maiores vazões;
- Comparada com a sedimentação, a FAD é menos sensível às variações de temperatura, concentração de sólidos suspensos, cargas hidráulicas e de sólidos.

Apesar de todas as vantagens apontadas, esta técnica também apresenta alguns pontos negativos como complexidade do processo (físico-química de superfícies e maior número de variáveis controláveis do processo) e maior necessidade de utilidades, energia elétrica e ar comprimido, por exemplo, o que eleva os custos operacionais (AZEVEDO, 2013).

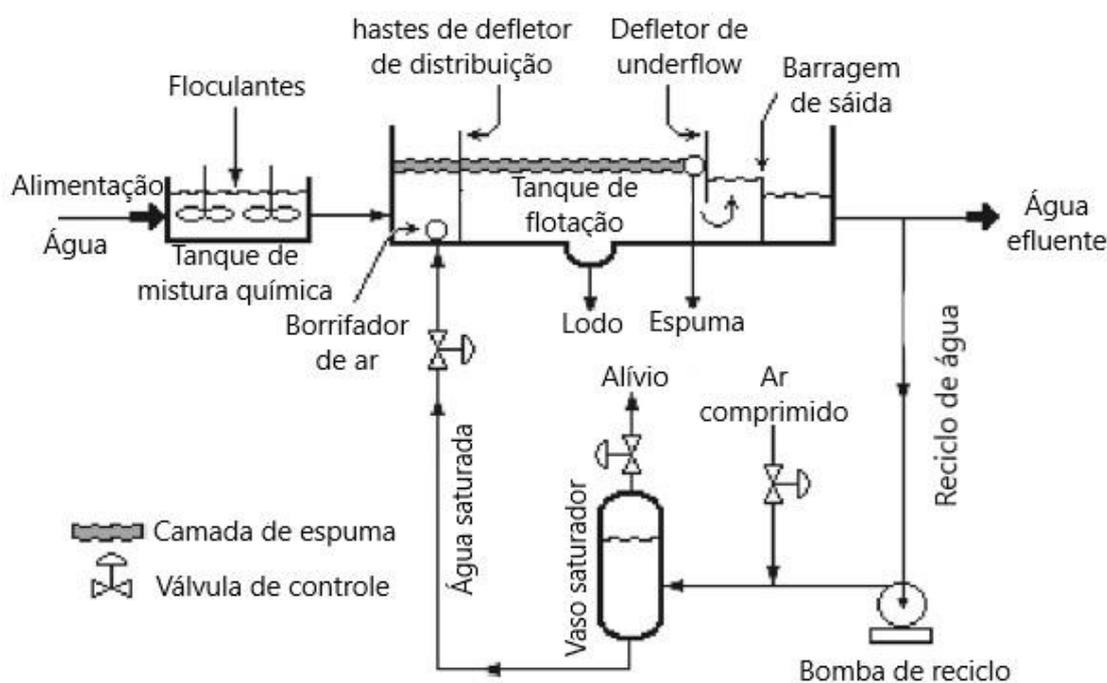
### *2.2.1.1 – Fundamentos e mecanismo do processo da FAD*

No processo da FAD, a formação de bolhas resulta da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão que neste caso se utiliza uma solução aquosa saturada com ar a pressões de 3-6 atm. A passagem forçada desta solução aquosa saturada através de uma constricção que podem ser placas de orifício, perfuradas, ou válvulas tipo Venturi ou de agulha, a solução se sobressatura, se despressuriza e o ar rompe a estrutura do fluido, formando as microbolhas, de aproximadamente 30 – 100 µm de diâmetro (FÉRIS 1998, LUZ et al., 2004). As microbolhas formadas possuem a vantagem de apresentar áreas interfaciais

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

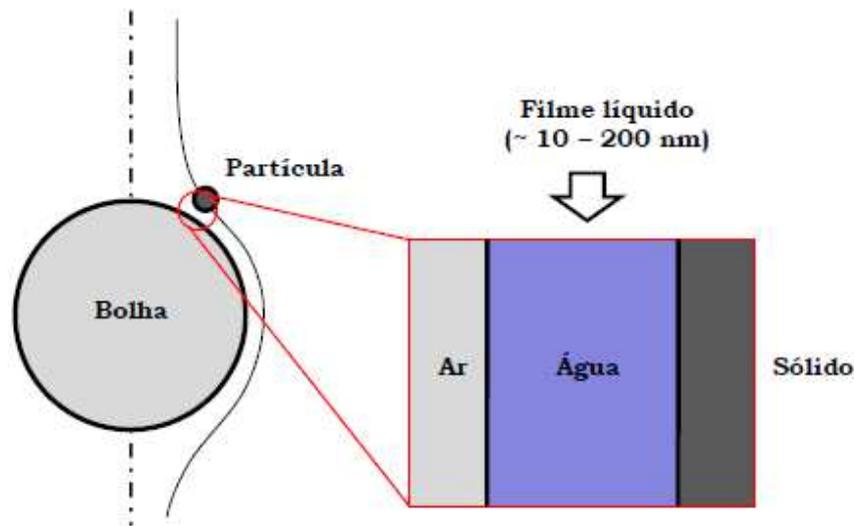
gás-líquido com altos valores, o que possibilita um aumento na transferência de massa e cinética dos processos (ENGLERT, 2008).

Usualmente, os sistemas de flotação por ar dissolvido são compostos por quatro componentes: vaso saturador alimentado por gás pressurizado, válvula de despressurização por constrição de fluxo, célula de flotação e sistema de adição de reagentes. Além desses componentes, podem haver outros adicionais como sistemas de reciclo de água, por exemplo (PINHEIRO, 2011). Na Figura 2.3 está demonstrado um esquema de um sistema de flotação por ar dissolvido.



**Figura 2.3:** Esquema de sistema de flotação por ar dissolvido (FAD). (Fonte: Adaptado de Bahadori et al., 2013).

Como explicado anteriormente, o processo de flotação consiste na captura de partículas, sólidas ou líquidas, por bolhas de ar ou gás. No momento dessa captura, ocorre a formação de um filme líquido aquoso entre as fases sólida e gasosa, como é mostrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Representação esquemática da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação. (Fonte: Englert, 2008).

Segundo Rodrigues (2010), os fenômenos envolvidos no processo de flotação por ar dissolvido podem ser resumidos em três etapas principais:

- *Dissolução do ar na água:*

Nesta etapa ocorre o controle da disponibilidade de ar ou gás na flotação, sendo possível determinar, aproximadamente, a quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água através da Lei de Henry (Equação 2), uma vez que esta estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional a sua pressão parcial.

$$V_A = K P_S \quad (2)$$

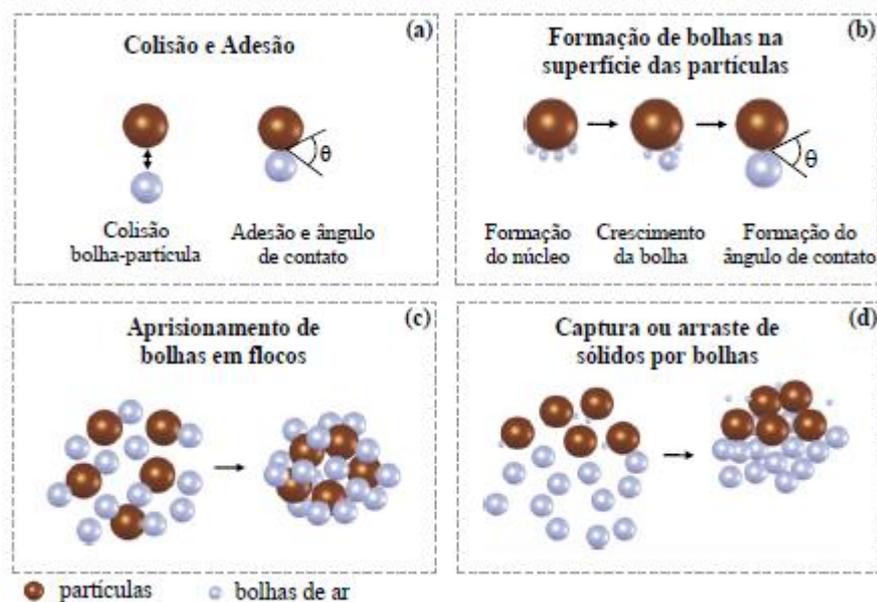
sendo  $V_A$  o volume teórico de ar disponível por litro de água saturada,  $P_S$  a pressão de saturação e  $K$  a constante de Henry.

- *Geração de microbolhas de ar:*

Tal fenômeno, como explicado anteriormente, ocorre devido a cavitação da água saturada causada pela despressurização brusca devido a um estreitamento do dispositivo redutor de pressão, proporcionando a cavitação/nucleação de bolhas de diâmetro menor que  $100 \mu\text{m}$ .

- *Mecanismo da flotação:*

Os mecanismos envolvidos na flotação com relação a interação bolha-agregado. Estão demonstrados esquematicamente na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Mecanismos de colisão, adesão, nucleação e capturas de partículas e agregados por microbolhas de ar na flotação por ar dissolvido (FAD). (Fonte: Rodrigues, 2010).

Azevedo (2013) descreve resumidamente em seu trabalho cada etapa do mecanismo na flotação por ar dissolvido:

- a) **Colisão e adesão:** A hidrodinâmica do sistema é o que controla a fase de colisão. Em outras palavras, é função dos movimentos relativos de partículas e bolhas os quais são controlados por forças de atração gravitacional, forças de cisalhamento, forças de inércia e/ou momento das partículas e forças de difusão ou movimento Browniano. Já a etapa de adesão envolve estágios de indução, relacionado ao estreitamento da película líquida entre bolha-partícula, ruptura desta película e deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio.
- b) **Formação de bolhas na superfície das partículas:** Parte do ar dissolvido no meio líquido não é diretamente transformado em microbolhas no momento da depressurização, permanecendo na solução e podendo crescer via nucleação na interface sólido líquido.
- c) **Aprisionamento de bolhas em flocos:** Decorrente do crescimento dos flocos na presença das microbolhas de ar, formando os chamados flocos aerados, resultando na redução drástica da densidade dos agregados bolha-partícula.
- d) **Arraste de sólidos por bolhas:** Relacionado ao arraste físico das microbolhas que atingem os flocos e auxiliam na ascensão, podendo ou não estarem ligadas aos mesmos. Tal etapa é dependente da hidrodinâmica do processo como também do

tamanho dos agregados, da concentração de partículas, da altura da camada de flotado e do tipo de célula de flotação.

### *2.2.1.2 – Fatores que influenciam na FAD*

Apesar de ser um processo de compreensão fácil, fundamentado no contato das partículas sólidas com as bolhas de ar dissolvidas no meio líquido e no seu subsequente arraste para a superfície do líquido, a FAD é dependente de uma série de fatores, os quais devem ser controlados para garantir a eficiência do processo (COUTINHO, 2007).

Taxa de aplicação superficial de flotação, tempo de detenção no tanque de flotação, tamanho das bolhas, taxa de recirculação do líquido pressurizado com ar, pressão na câmara de saturação e quantidade de ar fornecida em relação à massa de sólidos em suspensão no líquido, são alguns dos parâmetros que são decisivos para um bom funcionamento do processo (COUTINHO, 2007).

Cunha et al. (2010) afirmam que etapas de coagulação/floculação precedem a FAD. No que se diz respeito a coagulação, fatores como a dosagem e seleção de coagulantes, tempos de mistura rápida e gradientes, pH e, também, a aplicação de polímeros são de suma importância na eficiência global dos sistemas de tratamento de água e esgoto. Já em relação a etapa de floculação, deve-se ter um cuidado especial visando à geração de flocos com tamanho e resistência adequados, uma vez que a ruptura dos flocos não é desejável e pode comprometer a qualidade final do efluente.

Com relação ao dimensionamento de sistemas industriais de FAD, os fatores determinantes estão relacionados às características do saturador, a relação ar/sólidos, a descarga hidráulica e ao sistema de geração de microbolhas (LUZ et al., 2004).

Outro fator que merece relevância são os reagentes aplicados na flotação com o objetivo de controlar as características interfaciais envolvidas no processo, os quais, a depender da sua função no processo, são classificados como modificadores, espumantes e coletores. Os modificadores não têm função definida, podendo estar atrelado a modulação do pH e auxílio na ação dos coletores, de modo a efetivá-la e aumentar a seletividade do mesmo, por exemplo. Já os espumantes, agem permitindo a formação de uma espuma estável com bolhas com tamanho apropriado para levar as partículas sólidas ao concentrado. Com relação aos coletores, são reagentes que atuam na interface sólido/líquido, de forma a proporcionar propriedades hidrofóbicas às superfícies das partículas sólidas (SILVA, 2005; MAZON, 2006).

De acordo com Abyaneh e Fazaelipoor (2016), surfactantes químicos são empregados como coletores na flotação devido a sua característica anfipática. No caso específico de remoção de cromo de soluções aquosas, geralmente, emprega-se o surfactante dodecil sulfato de sódio. Porém, devido a toxicidade e não-biodegradabilidade de tais compostos, faz-se necessário a busca por alternativas. Dentro deste contexto, os biossurfactantes surgem como substitutos aos surfactantes químicos, por apresentar características semelhantes a estes e possuir vantagens como a biodegradabilidade.

### **2.3 – Biossurfactantes**

Surfactantes são compostos com características anfifílicas, ou seja, possuem uma parte polar e outra apolar em sua molécula. Como propriedades principais, eles reduzem as tensões superficiais e interfaciais do meio ao se acumularem na interface de fluidos imiscíveis, aumentando, assim, a solubilidade e mobilidade de compostos hidrofóbicos ou orgânicos, além de ter um poder detergente, capacidade de umidificação e de formação de espuma (MULLIGAN, 2005; MULLIGAN, 2007; ACCORSINI et al., 2012).

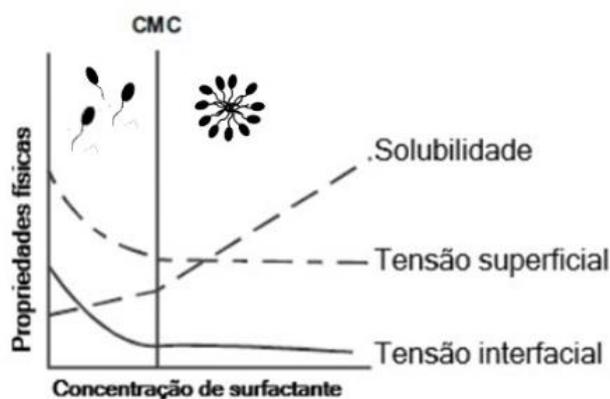
Devido a estas características, esses compostos tensoativos possuem muitas aplicações ambientais, incluindo recuperação aprimorada de óleo, remoção de metais pesados de solos contaminados e remediação de compostos orgânicos hidrofóbicos (MULLIGAN, 2007). Bueno (2008) afirma que, durante a década de 80, a procura por surfactantes aumentou aproximadamente 300% dentro da indústria química.

A estrutura química destes tensoativos é composta por uma porção hidrofílica, a qual aparece em diversas variações como um ácido, cátions peptídicos, ou ânions, mono, di ou polissacáridos e uma porção hidrofóbica que compreende cadeias de hidrocarbonetos insaturadas ou saturadas ou ácidos graxos (BANAT et al., 2000; BANAT et al. 2010). Mulligan (2005) explica que os surfactantes se concentram nas interfaces (sólido-líquido, líquido-líquido ou vapor-líquido), onde a parte hidrofóbica se posiciona na superfície enquanto que a porção hidrofílica é orientada para a solução.

A redução da tensão superficial, que é definida como uma medida de energia livre da superfície por unidade de área necessária para transferir uma molécula do interior de um fluido a superfície deste, é dita como a eficácia de um surfactante. Isso porque, devido a sua característica tensoativa, a presença de um surfactante no meio reduz o trabalho necessário para trazer uma molécula à superfície, resultando na redução da tensão superficial que se correlaciona com a concentração de surfactante até que a concentração micelar crítica (CMC)

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

seja atingida. A CMC é compreendida como a concentração em que se tem o início da formação dos agregados micelares e é influenciada pelo pH, temperatura e força iônica. A sua determinação experimental, de maneira geral, é realizada através de adições sucessivas de surfactante na solução, monitorando-se simultaneamente propriedades físico-químicas típicas do meio, como tensão superficial, condutividade elétrica e viscosidade, por exemplo (MULLIGAN, 2005; SANTOS, 2014; RODRIGUES, 2016). A Figura 2.6 mostra a correlação das tensões superficiais e interfaciais com a CMC.



**Figura 2.6:** Tensão superficial, tensão interfacial e solubilização como função da concentração de surfactante (CMC representa a concentração micelar crítica). (Fonte: Adaptado de Mulligan, 2005).

Os surfactantes podem ser de origem química ou natural. Os surfactantes químicos são um dos produtos químicos mais versáteis com diferentes aplicações nas indústrias, no entanto, por serem produzidos a partir do petróleo, são considerados tóxicos e não biodegradáveis. Tendo em vista isto e a preocupação ambiental, os surfactantes naturais ou biosurfactantes surgem como alternativa ao uso dos seus equivalentes químicos (ABYANEH e FAZAELIPOOR, 2016).

Biosurfactantes são surfactantes produzidos por diversos grupos de microrganismos, que podem ser bactérias, fungos filamentosos ou leveduras, e, assim como os de origem química, são moléculas anfipáticas cujas partes hidrofóbicas e hidrofílicas dependem da fonte de carbono utilizada como substrato e do microrganismo produtor (BENINCASA et al., 2004; OLIVEIRA, 2010). Além das características semelhantes ao seu equivalente químico, apresenta vantagens como: alta biodegradabilidade, baixa toxicidade, capacidade de biorremediação, biocompatibilidade, estabilidade a condições extremas de temperatura, salinidade e pH, emulsificação e solubilização de hidrocarbonetos através da formação de

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

micelas que se acumulam na interface de líquidos de diferentes níveis de polaridade (RODRIGUES, 2016).

De acordo com Randhawa e Rahman (2014), há cinco categorias principais de biossurfactantes: glicolípidos, fosfolípidos e ácidos graxos, lipopéptidos e lipoproteínas, biossurfactantes poliméricos e biossurfactantes particulados. Tais compostos encontraram aplicações em indústrias agrícolas, farmacêuticas, alimentícias, de cosméticos, entre outras.

Rodrigues (2016) apresenta uma listagem (Tabela 2.5) contendo os tipos de biossurfactantes e os microrganismos produtores correspondentes.

**Tabela 2.5:** Tipos de biossurfactantes e microrganismos produtores.

Biossurfactante		Microrganismo
Grupo	Classe	
Glicolípídeos	Raminolípídeos	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas sp.</i>
	Trealolípídeos	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> , <i>Rhodococcus erythropolis</i> , <i>Arthrobacter sp.</i> , <i>Nocardia sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i>
	Soforolípídeos	<i>Torulopsis bambicola</i> , <i>Torulopsis petrophilum</i> , <i>Torulopsis apícola</i>
Ácidos Graxos, Fosfolípídeos, Lípídeos Neutros	Ácidos Graxos	<i>Corynebacterium lepus</i>
	Fosfolípídeos	<i>Penicillium spiculisporum</i>
	Lípídeos Neutros	<i>Acinetobacter sp.</i>
Lipopeptídeos	Surfactina	<i>Bacillus subtilis</i>
	Peptídeo-lípídeo	<i>Bacillus licheniformis</i>
Biossurfactantes Poliméricos	Emulsan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> RAG-1
	Alasan	<i>Acinetobacter radioresistens</i> KA-53
	Biodispersan	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> A2
	Liposan	<i>Candida lipolytica</i>
	Manaproteína	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>

Fonte: Rodrigues (2016).

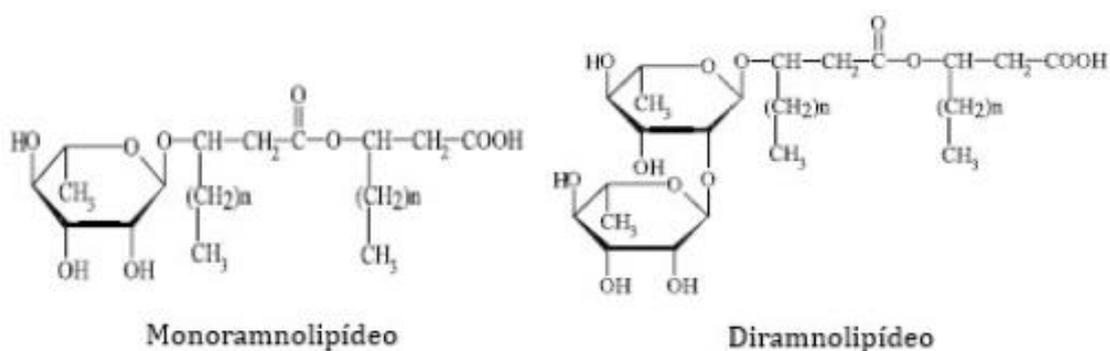
## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os ramnolipídeos serão abordados nesta dissertação, pois foram o tipo de biossurfactante empregado nos experimentos.

### 2.3.1 – Ramnolipídeos

Os ramnolipídeos fazem parte do grupo dos Glicolipídeos, grupo este que representa a maior parte dos biossurfactantes, e pertencem a classe das moléculas de baixo peso molecular (AVRAMOVIC et al., 2013; RODRIGUES, 2016). Este tipo de biossurfactante é produzido pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, a qual é um microrganismo pertencente à família Pseudomonadaceae e caracterizado como bastonetes Gram-negativo reto ou ligeiramente curvo (FERREIRA, 2005).

Constituem uma mistura de monoramnolipídeo (RL1) e diramnolipídeo (RL2) e são formados por uma ou duas moléculas de ramnose ligadas a um ou dois ácidos graxos de cadeia alquil saturada ou insaturada com 8 a 12 átomos de carbono (OLIVEIRA, 2010). Na Figura 2.7 consta a estrutura molecular do mono e diramnolipídeo.



**Figura 2.7:** Estrutura molecular do monoramnolipídeo e do diramnolipídeo. (Fonte: Adaptado de Banat et al., 2010).

Frente a outros biossurfactantes, os ramnolipídeos possuem uma vasta aplicação em diversos setores, além de possuir propriedades “ecologicamente corretas”, elevada seletividade e alta possibilidade de produção a partir de substratos hidrofóbicos e hidrofílicos (AVRAMOVIC et al., 2013).

### 2.3.2 – Produção de biossurfactante

Os tipos de biossurfactantes produzidos bem como a quantidade e a qualidade dependem do tipo de microrganismo utilizado assim como da fonte de carbono e de outros

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

parâmetros como pH, temperatura e concentração de nitrogênio, fósforo, manganês e ferro no meio (BORGES, 2011).

Apesar de todas as vantagens atreladas aos biossurfactantes, eles não têm sido amplamente utilizados devido aos altos custos de produção em escala industrial, muitas vezes associados aos substratos. Uma forma de contornar este problema é o uso de fontes alternativas de carbono como substrato para os microrganismos. Além disso, uma maior eficiência do desenvolvimento da produção e maximização do processo produtivo são outros pontos que favorecem a produção de biossurfactante (AVRAMOVIC et al., 2013; RODRIGUES, 2016). Borges (2011) atenta ao fato de que a produção de biossurfactantes envolve, também, os processos de concentração, recuperação e purificação do produto final.

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando resíduos e coprodutos agroindustriais, como fonte alternativa de carbono, buscando melhorar o custo-benefício do processo produtivo de biossurfactante visando sua vasta aplicabilidade.

Waghmode et al. (2014) produziram biossurfactante a partir da linhagem de *Bacillus subtilis* utilizando quatro diferentes substratos (meio basal, resíduos de coco, de soja e de gergelim). Os resultados mostraram que o biossurfactante isolado dos resíduos de coco apresentou a maior atividade de emulsificação do que o dodecil de sódio sulfato (SDS) que é um surfactante químico comercial. Além disso, sua atividade antimicrobiana foi verificada contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas sp* e *Salmonella typhimurium*. Os autores do estudo concluíram que os resíduos de coco e soja são os substratos melhores para biossíntese de biossurfactantes, que podem ter potenciais aplicações industriais.

França et al. (2015) estudaram a produção de um biossurfactante por uma nova cepa de *Bacillus subtilis* ICA56 isolada de um manguezal brasileiro e avaliaram suas propriedades funcionais e aplicabilidade na biorremediação. Além disso, foi testado o uso de resíduos agroindustriais (glicerol, óleo de girassol, soro de queijo e suco de maçã de caju) como substratos alternativos para a produção de biossurfactantes. O glicerol foi determinado como a melhor fonte de carbono produzindo 1290 mg/L de biossurfactante bruto, o qual obteve uma CMC de 25 mg/L e, nessa concentração, foi capaz de reduzir a tensão superficial da água de 72 para 30 mN/m e reduzir a tensão interfacial do sistema água/gasolina de 15 a 3 mN/m. Além disso, o biossurfactante manteve suas propriedades tensoativas em uma ampla faixa de pH, temperatura e salinidade e mostrou um potencial para a sua aplicação na biorremediação.

Rodrigues (2016) avaliou a produção de ramnolipídeos por *Pseudomonas aeruginosa* a partir do melão de soja. Testes preliminares foram feitos em uma mesa agitadora a  $30,0 \pm$

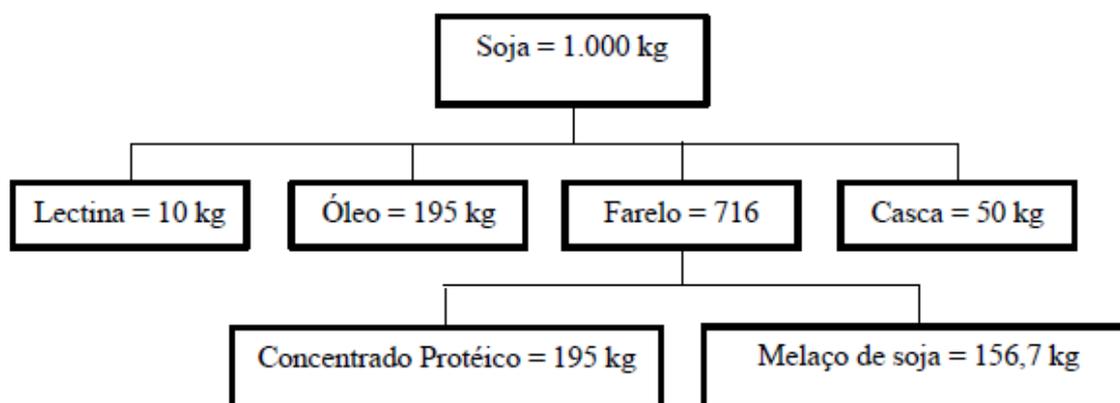
1,0 °C e 120 rpm, por 72 horas e através de um delineamento composto central (DCC) foi determinado que a concentração ótima de melaço de soja e a concentração inicial de microrganismo foram de 120 g/L e 4 g/L, respectivamente. Como resposta, após 48 horas de fermentação, foram obtidos os seguintes valores: tensão superficial de 31,9 mN/m, índice de emulsificação de 97,4%, biomassa de 11,5 g/L, concentração de ramnose de 6,8 g/L e concentração de biossurfactante de 11,7 g/L.

### **2.4 – Melaço de soja**

A soja é uma planta com alta diversidade genética e morfológica resultando em uma variedade de características diferentes como tamanho, cor, composição química e formato. Conhecida cientificamente como *Glycine max (L.)*, pertence à classe das dicotiledôneas e à família das leguminosas e é oriunda da costa leste da Ásia (MACHADO, 1999; RODRIGUES, 2016).

De acordo com Machado (1999), a parte de maior interesse da soja é a sua semente, a qual apresenta uma complexa composição química e é dependente de fatores como variedade, condições climáticas, de cultivo, de armazenamento, entre outros. Além disso, o grão da soja é uma semente oleaginosa cuja composição é dada, principalmente, por carboidratos, lipídeos, proteínas, minerais e água.

O melaço de soja surge como um subproduto do processamento da soja, gerado a partir da evaporação do líquido durante a secagem do concentrado proteico de soja (MORAIS et al., 2016). É um líquido viscoso, de cor marrom escura, pH próximo a 5,0 e rico em carboidratos (RODRIGUES, 2016). Na Figura 2.8 está representado um fluxograma da distribuição em massa do processamento da soja e a composição química do melaço é demonstrada na Tabela 2.6.



**Figura 2.8:** Fluxograma da distribuição em massa do processamento da soja. (Fonte: Rodrigues, 2016).

**Tabela 2.6:** Composição do melaço de soja em base seca.

Componente	% em base seca
Carboidratos totais	57,3
Proteínas	9,44
Lipídeos	21,2
Fibras	5,7
Cinzas	6,36

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2016).

O melaço de soja é produzido em grande escala e apresenta um grande potencial de mercado, podendo ser utilizado para geração de energia para indústria, produção de etanol e obtenção de alimentos funcionais, por exemplo. Contudo, um dos obstáculos para o seu uso é a sua comercialização como, por exemplo, seu armazenamento, que necessita de condições e embalagens específicas (PAULA, 2015). Outra aplicação do melaço de soja é o seu emprego como fonte alternativa de carbono para bioprocessos.

Romão et al. (2012) utilizaram o melaço de soja para a realização da hidrólise ácida com o intuito de produzir etanol. A influência do tipo de ácido, pH e pressão absoluta da hidrólise na produção de etanol assim como na concentração total de açúcar residual foram avaliadas através de um planejamento fatorial. A pressão absoluta variou de 1 a 2 atm, o pH de 3 a 5 e três ácidos diferentes foram estudados no processo de hidrólise: ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. Os melhores resultados, conforme determinado pelo planejamento, foram obtidos em pH 4 e pressão absoluta de 1,5 atm para todos os ácidos estudados, sendo que o

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

---

maior rendimento de etanol foi de 46% para o ácido sulfúrico, 48% para o ácido clorídrico e 54% para o ácido nítrico.

Morais et al. (2016) estudaram a produção e caracterização bioquímica da lipase por *Candida rugosa* e *Geotrichum candidum* em uma cultura suplementada com melaço de soja. Após a otimização dos tempos de fermentação para ambos os microrganismos, os efeitos da concentração de melaço de soja, do pH do meio fermentativo e da temperatura de fermentação foram avaliados através de um Delineamento Composto Central (DCC), sendo que quando o melaço de soja foi utilizado na concentração de 200 g/L a  $27 \pm 1$  °C e pH 3,5, a atividade lipolítica mensurada no caldo foi de 12,3 U/mL após 12 horas para *C. rugosa* e 11,48 U/mL após 24 horas para *G. candidum*.

Rodrigues et al. (2017) empregaram o melaço de soja como fonte alternativa de carbono para produção de biossurfactantes por *Pseudomonas aeruginosa* via fermentação. A partir de um DCC, a produção do ramnolípido foi otimizada quanto às variáveis concentração de melaço de soja e concentração inicial de *P. Aeruginosa*, cujas faixas experimentais foram de 29,3 a 170 g/L e 0,2 a 5,8 g/L, respectivamente. Para a validação dos experimentos foi utilizada a concentração de 120 g/L de melaço e 4 g/L do microrganismo, obtendo as seguintes respostas após 48h de fermentação: 31,9 mN/m de tensão superficial, 97,4% de índice de emulsificação, 11,7 g/L de concentração de biossurfactante e 6,9 g/L de concentração de ramnose.

---

## 3 - MATERIAL E MÉTODOS

---

### 3.1 – Produção de Biossurfactante

#### 3.1.1 - *Microrganismo*

A espécie bacteriana *Pseudomonas aeruginosa* da cepa ATCC 10145, provenientes da Coleção de Culturas Tropicais da Fundação André Tosello em Campinas-SP, foi a utilizada para as fermentações e produção do biossurfactante.

#### 3.1.2 – *Fonte de carbono*

O substrato utilizado como fonte de carbono alternativa para a produção do biossurfactante foi o melaço de soja, coproduto gerado através do processo de produção do concentrado proteico de soja, o qual foi cedido pela empresa de processamento de soja Selecta, localizada na cidade de Araguari/MG. As amostras foram armazenadas em frascos com capacidade de 2 litros, mantidos em freezer horizontal da marca Electrolux, modelo H300, a uma temperatura de  $-5 \pm 1$  °C.

#### 3.1.3 – *Meio de manutenção da cultura*

As bactérias foram mantidas em meio ágar nutriente, descrito por Rodrigues (2016), em placas de Petri com repiques semanais. O meio foi preparado, esterilizado em autoclave vertical, marca Primatec, a 120 °C – 1 atm por 20 minutos e resfriado sob luz ultravioleta. As bactérias foram incubadas à temperatura ambiente por 48h, e, então, foram refrigeradas e mantidas em geladeira  $7 \pm 1$  °C, com o intuito de reduzir seu metabolismo até o momento de sua utilização. Na Tabela 3.1 consta a composição e respectivas concentrações do meio utilizado para manutenção da cultura.

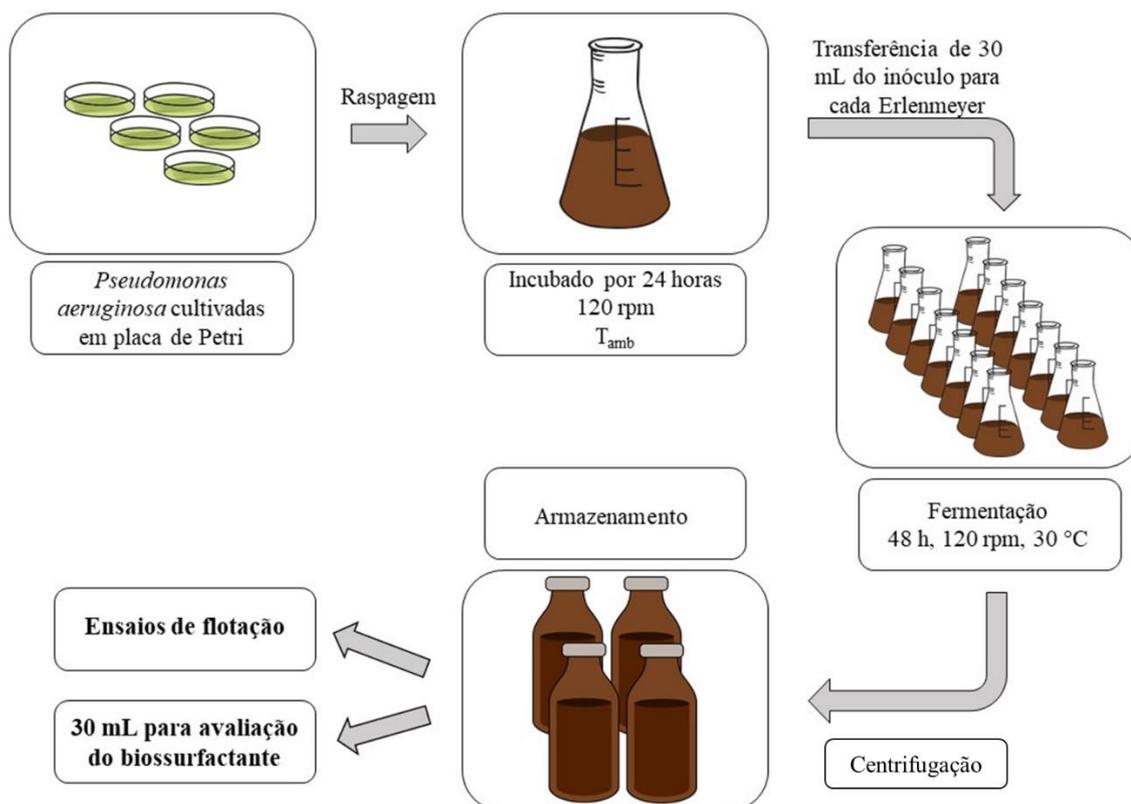
**Tabela 3.1:** Composição do meio ágar nutriente (Rodrigues, 2016).

Composição	Concentração (g/L)
Ágar bacteriológico	20,0
Extrato de carne	3,0
Peptona de carne bacteriológica	5,0
Sacarose	20,0

## MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1.4 – Procedimento de produção do biossurfactante

O procedimento de produção do biossurfactante foi uma adaptação da metodologia utilizada por Rodrigues (2016). A Figura 3.1 apresenta o procedimento de produção do biossurfactante de forma esquemática.



**Figura 3.1:** Fluxograma da produção de biossurfactante.

Os microrganismos cresceram em meio ágar nutriente durante 48h à temperatura ambiente, a fim de promover a reativação do metabolismo destes. Foi feita, então, uma raspagem superficial no meio gelose para retirada das bactérias de cinco placas de Petri, as quais foram transferidas para um Erlenmeyer de 500 mL contendo 450 mL de meio, isto é, melão de soja a 120 g/L em pH 7.

Para o crescimento e reativação do metabolismo bacteriano, o meio foi mantido em mesa agitadora sob agitação de 120 rpm durante 24 horas, à temperatura ambiente. Após este período, foram transferidos 30 mL do inóculo para Erlenmeyers de 250 mL contendo 120 mL do mesmo meio (melão de soja 120 g/L em pH 7) para dar início ao processo fermentativo de produção do biossurfactante. A fermentação ocorreu em mesa agitadora a 120 rpm, com controle de temperatura, durante 48 horas a  $30 \pm 1$  °C.

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

---

Ao final das 48 horas, o caldo bruto da fermentação contendo o biossurfactante produzido foi centrifugado a 8000 rpm por 15 minutos, para separação das células presentes (biomassa) e do sobrenadante, o qual foi armazenado em freezer horizontal (Electrolux, modelo H300) a uma temperatura de  $-5 \pm 1$  °C, para posterior uso nos ensaios de flotação. Além disso, foi retirada uma alíquota de 30 mL para avaliação do biossurfactante de acordo com análises de tensão superficial, concentração de biossurfactante e índice de emulsificação.

### **3.2 – Ensaios de Flotação**

#### *3.2.1 – Efluente sintético*

Para realização dos ensaios de flotação foi utilizado um meio aquoso a fim de simular um efluente, cuja composição está demonstrada na Tabela 3.2. A fonte de cromo deste efluente sintético variou entre dicromato de potássio e sulfato de cromo (III) básico, os quais forneceram concentrações de cromo (VI) e cromo (III), respectivamente.

**Tabela 3.2:** Composição do efluente sintético.

<b>Composição</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
NH <sub>4</sub> Cl	1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,001
CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5
Extrato de levedura	3
Dicromato de potássio	(variou de acordo com o experimento)*
Sulfato de cromo básico	(variou de acordo com o experimento)**

\*0,283g de dicromato de potássio corresponde a 100 mg/L de Cr (VI)

\*\*0,6946g de sulfato de cromo básico corresponde a 100 mg/L de Cr (III)

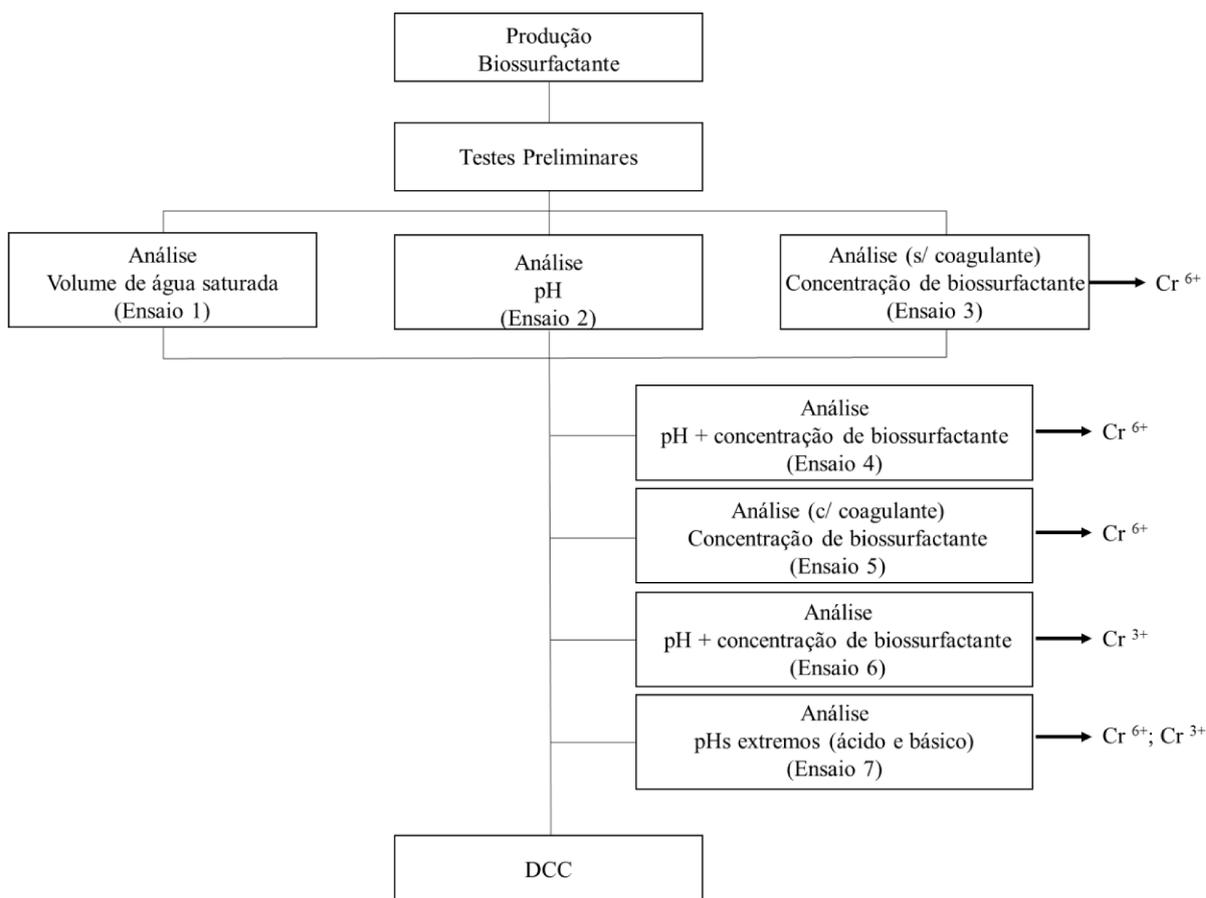
#### *3.2.2 – Testes preliminares*

Foram realizados ensaios preliminares de flotação para remoção de cromo de soluções aquosas, a fim de analisar diversos parâmetros como a influência do volume de água saturada de ar, do pH, da concentração de biossurfactante, da concentração de coagulante e da velocidade de agitação do meio. O tipo de cromo em cada ensaio variou, podendo ser cromo (VI) ou cromo (III). Além disso, o coagulante utilizado nos ensaios com soluções aquosas

## MATERIAL E MÉTODOS

contendo dicromato de potássio foi o sulfato ferroso, que é um coagulante aniônico. Como a unidade de flotação disponibilizava de seis jarros, em cada ensaio de flotação foram realizadas condições diferentes nas cubas utilizadas.

Os testes preliminares foram realizados conforme o fluxograma disposto na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Fluxograma geral dos experimentos.

As condições operacionais de cada ensaio e as concentrações de coagulante e de biossurfactante estão demonstradas na Tabela 3.3 e na Tabela 3.4, respectivamente. Vale salientar que todos os ensaios tiveram um volume total de solução de 500 mL, com exceção do ensaio 1, cujo volume total foi de 1000 mL. Além disso, todos os ensaios foram realizados em uma unidade de bancada de flotação (Figura 3.3) da marca Milan, modelo TF600, exceto aqueles em que a velocidade de agitação foi superior a 120 rpm, os quais foram realizados com auxílio de um agitador mecânico.

As condições das etapas de mistura rápida e mistura lenta foram de acordo com o que é empregado em estações de tratamento de efluentes. Com relação as concentrações de ferro e

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

de biossurfactante, estas foram baseadas nas condições empregadas na metodologia de Abyaneh e Fazaelipoor (2016). Já a respeito da concentração inicial de cromo, esta foi baseada nos trabalhos de Dias (2016) e Santos (2016).

**Tabela 3.3:** Condições operacionais dos testes preliminares.

<b>Ensaio/ parâmetro</b>	<b>pH</b>	<b>MR<sup>1</sup></b>	<b>ML<sup>2</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub><sup>3</sup> (mL)</b>	<b>Cr (VI)<sup>4</sup> (mg/L)</b>	<b>Cr (III)<sup>4</sup> (mg/L)</b>
<b>Ensaio 1</b>	6,9	120 rpm 6 min	20 rpm 15 min	100, 200, 400, 600, 800 e 1000	80	-
<b>Ensaio 2</b>	2, 4, 6 e 8	120 rpm 6 min	20 rpm 15 min	200	100	-
<b>Ensaio 3</b>	4	120 rpm 6 min	20 rpm 15 min	500	100	-
<b>Ensaio 4*</b>	4 e 6	620 rpm 6 min 30 s	-	300	100	-
<b>Ensaio 5</b>	4	120 rpm 6 min	20 rpm 15 min	300	100	-
<b>Ensaio 6</b>	4 e 4,8	120 rpm 6 min	20 rpm 15 min	200	-	50
<b>Ensaio 7*</b>	2 e 10	2000 rpm 6 min	400 rpm 15 min	200	100	100

\*Ensaio realizado com agitador mecânico

<sup>1</sup>Etapa de mistura rápida (MR)

<sup>2</sup>Etapa de mistura lenta (ML)

<sup>3</sup>Volume de água saturada (H<sub>2</sub>O<sub>sat</sub>)

<sup>4</sup>Concentração inicial

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

**Tabela 3.4:** Concentração de coagulante e biossurfactante dos testes preliminares.

<b>Ensaio/ parâmetro</b>	<b>[Fe] (mg/L)</b>	<b>[Biossurfactante] (g/L)</b>
<b>Ensaio 1</b>	225	2
<b>Ensaio 2</b>	225	2
<b>Ensaio 3</b>	-	3,6; 5,4; 7,2 e 9
<b>Ensaio 4</b>	-	4,5 e 9
<b>Ensaio 5</b>	225	2 e 9
<b>Ensaio 6</b>	-	9
<b>Ensaio 7</b>	-	9



**Figura 3.3:** Unidade de flotação.

Para dar início ao processo de flotação, o vaso saturador era preenchido com água a uma altura de aproximadamente 5 cm abaixo do topo, a pressão era ajustada no regulador para 6 kgf/cm<sup>2</sup> e a válvula de alimentação de ar no vaso era aberta, pressurizando o reservatório. A válvula de escape da unidade era aberta lentamente até que a água do reservatório começasse a “borbulhar”. Após isso, esperava-se 1 minuto para que o ar se misturasse bem à água e, então, fechava-se a válvula de escape. A linha de distribuição das cubas era pressurizada, purgando o ar contido na linha, e, com abertura das válvulas referente a cada cuba, era iniciada a flotação por ar dissolvido.

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

---

### **3.3 – Delineamento Composto Central**

A fim de otimizar o experimento, foi realizado um delineamento composto central (DCC), no qual foram analisados a interação entre as variáveis selecionadas e o efeito que elas possuem nas respostas desejadas.

O DCC foi elaborado com 2 variáveis, pH e concentração de Fe (CFe) (mg/L), a 2 níveis ( $2^2$ ) com três réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos, e o  $\alpha$  utilizado foi o de rotabilidade a fim de ampliar a faixa experimental, sendo seu valor absoluto igual a 1,41. Na Tabela 3.5 consta as variáveis estudadas e seus valores reais e codificados, obtidos nos testes preliminares. As respostas analisadas foram: percentual de remoção de cromo (VI) e de cromo total. O software *Statistica 7.1*, da *Statsoft*, foi o programa utilizado para realização dos cálculos estatísticos dos dados.

**Tabela 3.5:** Valores reais e codificados das variáveis analisadas.

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	3,17	4,0	6,0	8,0	8,83
CFe	0	33,0	113,0	193,0	225,0

Na Equação 2, as variáveis foram padronizadas, isto é, codificadas, transformando-as em valores no intervalo [-1, +1].

$$X_n = \frac{(X - X_0)}{\left[ \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2} \right]} \quad (2)$$

sendo:  $X_n$  = valor codificado da variável ( $n = 1, 2, \dots$ );

$X$  = valor da variável a ser calculada;

$X_0$  = valor da variável no ponto central;

$X_{+1}$  = valor da variável no nível superior;

$X_{-1}$  = valor da variável no nível inferior.

Logo, denominando as variáveis pH ( $X_1$ ) e CFe ( $X_2$ ), tem-se:

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

---

$$X_1 = \frac{(\text{pH} - 6)}{2} \quad (3)$$

$$X_2 = \frac{(\text{CFe} - 113)}{80} \quad (4)$$

A Tabela 3.6 apresenta a matriz de delineamento composto central com os valores codificados das variáveis analisadas.

**Tabela 3.6** : Matriz do delineamento composto central.

Experimento	Variável	
	pH (X <sub>1</sub> )	CFe (X <sub>2</sub> )
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	- $\alpha$	0
6	+ $\alpha$	0
7	0	- $\alpha$
8	0	+ $\alpha$
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Devido a problemas operacionais na unidade de flotação utilizada, não foi possível realizar a etapa de mistura lenta nos experimentos do delineamento composto central, ocorrendo, apenas, a de mistura rápida.

### **3.4 – Procedimentos Analíticos**

#### *3.4.1 - Tensão superficial*

A tensão superficial do meio fermentado foi realizada utilizando cerca de 10 mL de meio sobrenadante em uma placa de Petri no Tensiômetro Educacional K6 (marca Láctea) previamente calibrado. Para garantir uma leitura mais precisa, antes de todas as análises foi realizada a calibração do tensiômetro utilizando álcool etílico 99,7%.

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

---

### *3.4.2 - Índice de emulsificação*

O índice de emulsificação foi realizado de acordo com o método descrito por Rodrigues (2016) que consiste na adição de 6 mL de um fluido hidrofóbico, sendo, neste caso, o óleo de soja, e 4 mL da amostra sobrenadante em um tubo de ensaio de vidro com tampa de rosca, que, em seguida, foi agitado fortemente por 2 minutos em um agitador de tubos Vortex (marca Phoenix, modelo AP56). Após a agitação, o tubo permaneceu em repouso por 24 horas para que pudesse ser realizada a medida da emulsão formada, dada em porcentagem. O valor do índice de emulsificação corresponde à altura da camada emulsionada dividida pela altura total, calculado pela Equação 5.

$$IE = \frac{h_e}{h_t} \times 100 \quad (5)$$

sendo: IE: porcentagem da emulsão;

he: altura emulsionada;

ht: altura total da mistura.

### *3.4.3 - Concentração de biossurfactante*

O método utilizado para medir a concentração de biossurfactante produzido foi o descrito por Rodrigues (2016), no qual foram adicionados 2 mL da amostra e 2 mL de acetato de etila P.A. em um tubo de ensaio de vidro com rosca e agitado em vortex por 2 minutos. Após ocorrer a separação de fases, transferiu-se 1 mL do sobrenadante para uma placa de Petri, previamente pesada, que foi mantida em uma estufa a 40 °C por 24 horas e, então, foi medida a massa seca. A quantificação da concentração de biossurfactante foi realizada pela diferença do peso final e inicial, expressa em gramas por litro.

### *3.4.4 – Concentração de biomassa inicial*

A concentração de biomassa inicial foi determinada através retirada de uma alíquota de 30 mL no tempo zero da fermentação, que foi centrifugada a 8000 rpm durante 15 minutos. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado e a amostra sólida presente no fundo do recipiente foi ressuspensa em água destilada, lavada e centrifugada três vezes. Após a última centrifugação, a amostra foi ressuspensa, novamente, em água destilada e levada a estufa a 80°C por 24 horas em uma placa de Petri, previamente pesada. Ao final das 24 horas, a

## ***MATERIAL E MÉTODOS***

---

concentração de biomassa foi determinada através da quantificação da massa seca pela diferença do peso final e inicial da placa, expressa em gramas por litro (Borges, 2011).

### *3.4.5 – Concentração de cromo (VI)*

A concentração de cromo (VI) foi determinada através do método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida conforme metodologia de APHA (2005). A leitura foi feita em espectrofotômetro UV mini-1240 da Shimadzu, em comprimento de onda igual a 540 nm. A curva de calibração para determinação da concentração em mg/L do Cr (VI) encontra-se no Apêndice A deste trabalho.

### *3.4.6 – Concentração de cromo total*

A determinação da concentração de cromo total no efluente sintético foi realizada através de análise em espectrofotômetro de absorção atômica em chama (marca Shimadzu).

### *3.4.7 – Concentração de cromo (III)*

A concentração de cromo (III) foi feita pela diferença da concentração de cromo total e cromo (VI), como mostra a Equação 6.

$$[\text{Cr (III)}]=[\text{cromo total}]-[\text{cromo (VI)}] \quad (6)$$

---

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 4.1 – Produção de Biossurfactante

A produção de biossurfactante foi realizada via fermentação pelas bactérias *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145, empregando como substrato uma fonte alternativa de carbono, o coproduto industrial melação de soja. Vale ressaltar que, o biossurfactante produzido por esse microrganismo trata-se da classe dos ramnolipídeos.

A concentração inicial de biomassa utilizada no processo fermentativo de produção foi de 1,5 g/L e ao final da fermentação, que durou 48 h, o biossurfactante bruto foi avaliado quanto à concentração de biossurfactante (CB) no meio fermentado, tensão superficial (TS) e índice de emulsificação (IE). Da medida da tensão superficial foi possível determinar indiretamente a produção microbiana de biossurfactantes, uma vez que são substâncias tensoativas e sua presença no meio reduz a tensão superficial inicial deste. A tensão superficial inicial considerada foi a da água destilada, a qual foi igual a 72 mN/m. Já pelo índice de emulsificação foi possível verificar a ação emulsificante que o ramnolipídeo produzido possui. A Tabela 4.1 mostra os resultados dos parâmetros TS, IE e CB obtidos experimentalmente, além dos dados obtidos na literatura para comparar os valores.

**Tabela 4.1:** Dados de avaliação do ramnolipídeo.

	<b>Substrato</b>	<b>TS<sup>1</sup></b> <b>(mN/m)</b>	<b>IE<sup>2</sup></b> <b>(%)</b>	<b>CB<sup>3</sup></b> <b>(g/L)</b>
<b>Experimento</b>	Melação de soja 120 g/L	34,16	100,00	9,02
<b>Gudiña et al. (2016)</b>	Milhocina + MC <sup>4</sup> + OMW <sup>5</sup> 10% v/v; 10% w/v; 25% v/v	31,00	64,00	4,53
<b>Rodrigues (2016)</b>	Melação de soja 120 g/L	31,90	97,40	11,70
<b>Reddy et al. (2016)</b>	MKO <sup>6</sup> + glicose 1% (w/v); 1% (w/v)	30,00	73,00	2,80

<sup>1</sup>Tensão superficial (TS)

<sup>2</sup>Índice de emulsificação (IE)

<sup>3</sup>Concentração de biossurfactante (CB)

<sup>4</sup>Melação de cana (MC)

<sup>5</sup>Efluente de fábrica de óleo (Oil Mill Wastewater - OMW)

<sup>6</sup>Óleo de semente de manga (Mango Kernel Oil - MKO)

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

Ao analisar a Tabela 4.1, pode-se perceber que o biossurfactante produzido obteve resultados semelhantes à literatura com relação à tensão superficial e ao índice de emulsificação. Além disso, comparando com Rodrigues (2016), que produziu ramnolípídeo a partir da mesma cepa bacteriana e utilizando o mesmo substrato, a concentração de biossurfactante foi ligeiramente menor, neste estudo. Sendo assim, pode-se afirmar que a produção do biossurfactante pela linhagem *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145 foi satisfatória, indicando que os microrganismos se adaptaram bem ao meio, demonstrando um potencial para produção de biossurfactante. Além disso, o melaço de soja mostrou bons resultados quando utilizado como fonte de carbono, resultando, conseqüentemente, em uma alternativa possível para a destinação final deste coproduto industrial.

A fim de reduzir custos de produção, visando um processo industrial, o biossurfactante produzido não passou por nenhum processo de purificação e/ou de extração, sendo aplicado na sua forma bruta nos testes preliminares e nos experimentos do DCC.

### **4.2 – Testes Preliminares de Flotação**

Foram realizados 7 testes preliminares de flotação, a fim de verificar a influência de vários parâmetros como pH, volume de água saturada, concentração de coagulante, concentração de biossurfactante bruto (coletor) e velocidade de agitação, no processo de remoção de cromo de soluções aquosas.

Como a unidade de flotação disponibilizava de seis jarros, em cada ensaio de flotação foram realizadas condições diferentes nas cubas utilizadas.

Todos os ensaios foram avaliados com relação às concentrações finais de cromo hexavalente, trivalente e cromo total. Além disso, também foram calculados os percentuais de remoção de cromo hexavalente e cromo total, de acordo com a Equação 7.

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial e  $C_f$  a concentração final de cromo hexavalente e total.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### – Ensaio 1:

No ensaio 1 foi verificada a influência do volume de água saturada que era injetado nos jarros na biorremoxão de cromo. Para este ensaio o pH do meio foi de 6,9, a concentração inicial de cromo (VI) foi de 80 mg/L, a concentração de biossurfactante e de ferro foram de 2 g/L e 225 mg/L, respectivamente. Na Tabela 4.2 estão apresentados os volumes de água saturada injetados em cada jarro assim como os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.2:** Volumes de água saturada analisados e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 1.

Jarro	H <sub>2</sub> O <sub>sat</sub> <sup>1</sup> (mL)	Cr (VI) (mg/L)	% remoção Cr (VI)	Cr total (mg/L)	% remoção Cr total	Cr (III) (mg/L)
1	100	19,98	75,03	32,45	59,44	12,47
2	200	19,12	76,10	37,07	53,67	17,95
3	400	20,49	74,39	34,81	56,49	14,32
4	600	21,72	72,85	38,80	51,49	17,08
5	800	22,20	72,25	38,90	51,38	16,70
6	1000	24,04	69,95	41,80	47,75	17,76

<sup>1</sup>Volume de água saturada injetado no jarro

Analisando os percentuais, de remoção de cromo (VI) e de cromo total, apresentados na Tabela 4.2, verifica-se que não houve uma diferença muito alta em decorrência dos volumes de água saturada inseridos, sendo que menores volumes apresentaram as melhores remoções. Contudo, vale ressaltar que com a entrada de água, as amostras sofrem diluições que podem ocasionar um erro na leitura, principalmente naquelas em que foi injetado um volume muito alto como nos jarros 4, 5 e 6.

Como neste ensaio todos os jarros estavam sob as mesmas condições operacionais, no que se diz respeito aos sólidos presentes no meio, verificou-se que o menor volume de água saturada utilizado já foi o suficiente para promover a remoção atingida, isto é, a quantidade de ar inserida utilizando 100 mL de água foi suficiente, sendo que a inserção de uma maior quantidade de ar não fez diferença ao processo.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

Para os ensaios posteriores, o volume de água saturada utilizado variou entre 200 e 500 mL, sendo que na maioria dos ensaios foram empregados volumes equivalentes a 200 e 300 mL.

– *Ensaio 2:*

No ensaio 2 foi verificada a influência do pH na biorremocão de cromo. Para este ensaio, a concentração inicial de cromo (VI) foi de 100 mg/L, o volume de água saturada foi de 200 mL e a concentração de biossurfactante e de ferro foram de 2 g/L e 225 mg/L, respectivamente. Na Tabela 4.3 estão os valores iniciais de pH em cada jarro juntamente com os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.3:** Valores iniciais de pH analisados e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 2.

<b>Jarro</b>	<b>pH</b>	<b>Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr (VI)</b>	<b>Cr total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr total</b>	<b>Cr (III) (mg/L)</b>
1	2	0,00	100,00	38,87	61,13	38,87
2	4	0,00	100,00	33,94	66,06	33,94
3	6	5,55	94,45	26,93	73,07	21,38
4	8	19,51	80,49	24,38	75,62	4,87

Ao analisar a Tabela 4.3, verifica-se que em valores baixos de pH, isto é, para os valores de pH 2 e 4, a remoção de cromo hexavalente foi total, isso pode ser explicado pelo fato de que em pH ácido ocorre a redução química do cromo (VI) para cromo (III), corroborando com o que Castilhos et al. (2001) e Dalcin et al. (2011) afirmaram. Além disso, de acordo com Abyaneh e Fazaelpoor (2016), a presença de sais de ferro também auxilia esta conversão química.

Em pH básico a remoção de cromo total foi maior, o que pode ser explicado, segundo Terra (2014), pelo fato que em valores altos de pH ou próximos do neutro ocorre a precipitação química do cromo (III), oriundo da redução do cromo (VI), facilitando sua remoção, afetando a concentração final de cromo total, o qual é função da soma das formas hexavalente e trivalente do cromo.

Para os ensaios posteriores, foi escolhido o pH 4, com exceção dos ensaios em que foi analisada novamente a influência do pH, por ter apresentado percentual de remoção de

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

100% para o Cr (VI) e de, aproximadamente, 70% para o cromo total. Além disso, também pelo fato de o pH ácido facilitar a redução do cromo da forma hexavalente para a trivalente.

– *Ensaio 3:*

Neste ensaio, foi verificada a influência da concentração de biossurfactante na biorremoção de cromo, a qual variou de 3,6 a 9 g/L. Para este ensaio a concentração inicial de cromo (VI) foi de 100 mg/L e o volume de água saturada foi de 500 mL. Além disso, baseado no ensaio 2 de flotação, o pH escolhido para a realização deste teste foi o 4, por ter apresentado bons resultados de remoção no ensaio 1, isto é, 100% de remoção de Cr (VI) e 66,06% de Cr total.

Na Tabela 4.4 estão representadas as concentrações de biossurfactante utilizadas em cada jarro e os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.4:** Concentração de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 3.

<b>Jarro</b>	<b>Bios<sup>1</sup> (g/L)</b>	<b>Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr (VI)</b>	<b>Cr total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr total</b>	<b>Cr (III) (mg/L)</b>
1	3,60	53,27	46,73	88,97	11,03	35,70
2	5,40	34,15	65,85	79,14	20,86	44,99
3	7,20	19,12	80,88	84,52	15,48	65,40
4	9,00	11,61	88,39	73,94	26,06	62,33

<sup>1</sup>Biossurfactante

Vale salientar que nos ensaios apresentados na Tabela 4.4 não foi adicionado o sulfato ferroso a fim de verificar a ação do biossurfactante sem a interferência do coagulante. Verifica-se por meio da tabela acima que em maiores concentrações de biossurfactante a remoção de cromo (VI) foi maior. Porém, ao analisar a concentração de cromo trivalente, verifica-se que o biossurfactante também é responsável pela redução da forma hexavalente do cromo na sua forma trivalente, uma vez que todos os jarros estavam em um mesmo pH, corroborando com o que Azevedo e Chasin (2003) explicam. Os autores ainda afirmam que a redução do Cr (VI) pela matéria orgânica presente é muito lenta, sendo dependente do tipo e quantidade do material orgânico e das condições de oxirredução da água. Ressaltam, também, que essa redução é mais rápida em condições anaeróbicas, diferentemente do ocorrido no

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

ensaio analisado, podendo ser uma das causas para a redução do percentual de remoção do cromo total e na sua forma oxidada 6+ ao comparar com o resultado obtido no ensaio 2 para pH 4.

Ao comparar o ensaio preliminar 2 com o 3, foi constatado que o coagulante fez diferença na remoção do cromo total, havendo uma diminuição no percentual desta para o ensaio 3, isso porque o ferro age na precipitação do Cr (III) auxiliando sua remoção e, conseqüentemente, aumentando o percentual de remoção do cromo total.

Como constatado, a concentração de biossurfactante igual a 9 g/L foi a que apresentou melhores resultados neste ensaio e, por isso, foi escolhida como concentração do coletor para a maioria das condições dos ensaios posteriores.

### *– Ensaio 4:*

No ensaio 4 foi verificada a influência do pH juntamente com a concentração de biossurfactante na biorremoção de cromo. Para este ensaio foi utilizado um agitador mecânico para avaliar, também, a dependência da velocidade de agitação para a flotação de cromo. Não houve adição de ferro, a concentração inicial de cromo (VI) foi de 100 mg/L e a concentração de biossurfactante analisada foi de 4,5 e 9 g/L, para verificar o comportamento do processo com a concentração máxima e pela metade do ramnolípídeo. O pH do meio variou entre um pH ácido igual a 4 e um pH mais próximo do neutro, levemente ácido, que foi igual a 6. Na Tabela 4.5 estão representados os valores iniciais de pH assim como a concentração de biossurfactante correspondente a cada jarro e os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.5:** Condições operacionais de pH e de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 4.

<b>Jarro</b>	<b>pH</b>	<b>Bios<sup>1</sup> (g/L)</b>	<b>Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr (VI)</b>	<b>Cr total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr total</b>	<b>Cr (III) (mg/L)</b>
1	4	4,5	67,75	32,25	82,98	17,02	15,22
2	4	9	40,98	59,02	60,80	39,20	19,82
3	6	4,5	72,67	27,33	72,67	27,33	0,00
4	6	9	65,57	34,43	67,39	32,61	1,82

<sup>1</sup>Biossurfactante

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

Analisando a Tabela 4.5, foi evidenciado que o biossurfactante agiu como um redutor do cromo (VI), uma vez que não houve a presença do ferro no meio e foi constatada a presença de cromo trivalente. Além disso, uma maior concentração do coletor promoveu uma remoção melhor de cromo (VI) e total em ambos os pHs avaliados, sendo que em pH 4 e com concentração 9 g/L a biorremoção de cromo foi melhor.

Apesar de a agitação neste ensaio ter sido maior que a dos outros, 620 rpm, o tempo de agitação do sistema foi menor, 6 minutos e 30 segundos, o que pode ter prejudicado o processo, uma vez que o tempo de contato do cromo com o biossurfactante foi reduzido, levando a um percentual de remoção menor. Coutinho (2007) explica que quanto maior o gradiente de velocidade, menor o diâmetro dos flocos e maior é a sua densidade. Com isso, flocos mais densos podem ocasionar o não arraste destes pelas bolhas de ar geradas, por não terem força o suficiente para arrastá-los para a superfície, permanecendo em solução contribuindo para um percentual de remoção de cromo menor.

### *– Ensaio 5:*

No ensaio 5 foi avaliada a influência da concentração de biossurfactante na biorremoção de cromo na presença do coagulante. A concentração inicial de cromo (VI) foi de 100 mg/L, a concentração de biossurfactante analisada foi de 2 e 9 g/L, a concentração de ferro foi de 225 mg/L, a mesma empregada nos ensaios anteriores em que houve adição de ferro, isto é, ensaios 1 e 2, e o pH do meio foi mantido em 4. Na Tabela 4.6 estão representadas as concentrações de biossurfactante em cada jarro e os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.6:** Concentração de biossurfactante e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 5.

<b>Jarro</b>	<b>Bios<sup>1</sup> (g/L)</b>	<b>Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr (VI)</b>	<b>Cr total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr total</b>	<b>Cr (III) (mg/L)</b>
1	2	3,83	96,17	73,03	26,97	69,20
2	9	0,00	100	71,44	28,56	71,44

<sup>1</sup>Biossurfactante

Ao analisar as concentrações finais de cromo (VI) e comparar com os ensaios anteriores, em que houve apenas adição do biossurfactante, é perceptível que a ação do

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

coagulante faz diferença na redução química deste. Com relação à ação do coletor, verifica-se que há uma ligeira melhora nos percentuais de remoção quando a concentração deste é maior, como evidenciado nos ensaios 3 e 4, que pode ter sido ocasionado por uma maior disponibilidade de matéria orgânica no meio, como Castilho et al. (2001) afirmam.

– *Ensaio 6:*

Neste ensaio foi avaliada ação do biossurfactante na biorremediação do cromo trivalente e do cromo total sem a interferência de um coagulante. Em um dos jarros o pH foi ajustado para 4 e no outro não foi feito o ajuste, sendo que o pH do meio encontrava-se em 4,8. A concentração inicial de cromo (III) foi de 50 mg/L e a concentração de biossurfactante analisada foi de 9 g/L. Na Tabela 4.7 estão representados os valores iniciais do pH do meio em cada jarro e os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo total.

**Tabela 4.7:** Valores iniciais do pH do meio e concentrações finais de cromo total do ensaio 6.

<b>Jarro</b>	<b>pH</b>	<b>Cr total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr total</b>
1	4	34,10	31,80
2	4,8	35,12	29,77

Analisando a Tabela 4.7 verifica-se que não houve diferença significativa do percentual de remoção de cromo total devido à diferença de pH do meio. Apesar de a concentração inicial de cromo trivalente ter sido menor que a dos ensaios com cromo hexavalente, o percentual de remoção ainda foi baixo quando comparado com os outros ensaios. Miretzky e Cirelli (2010) explicam que a precipitação de Cr (III) ocorre quando o pH do meio é aumentado para 9 – 10 o que não aconteceu neste ensaio, já que em ambas as cubas o meio era ácido e o cromo trivalente permanecia solúvel no meio.

Vale ressaltar que não foi adicionado o ferro neste ensaio por ele ser um coagulante aniônico, sendo que para capturar o íon contendo o Cr (III), teria que ser um coagulante catiônico como, por exemplo, é o caso do Tanfloc, que se trata de um coagulante catiônico natural.

Neste ensaio, também foi analisada a concentração de Cr (VI) a fim de constatar se havia ocorrido oxidação química do cromo trivalente, no entanto, foi comprovado que esse processo não ocorreu, só havendo a forma trivalente em solução.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### *– Ensaio 7:*

Neste ensaio foi avaliada a biorremocção de cromo hexavalente e trivalente em pHs extremos, tanto ácido como básico, sem a ação de coagulantes. A concentração inicial de cromo (III) e (VI) foram de 100 mg/L e a concentração de biossurfactante utilizada foi de 9 g/L. Na Tabela 4.8 estão representados o tipo de cromo e os valores iniciais de pH do meio em cada jarro, assim como os resultados obtidos quanto à concentração final de cromo (VI), (III) e total.

**Tabela 4.8:** Tipo de cromo, pH inicial do meio e concentrações finais de cromo (VI), (III) e total do ensaio 7.

Jarro	pH	Cr	Cr (VI) (mg/L)	% remoção Cr (VI)	Cr total (mg/L)	% remoção Cr total	Cr (III) (mg/L)
1	2	(VI)	0,00	100,00	64,72	35,28	64,72
2	10	(VI)	51,80	48,20	53,94	46,06	2,14
3	2	(III)	-	-	78,82	21,18	78,82
4	10	(III)	-	-	48,71	51,29	48,71

Como discutido anteriormente, pH ácido favorece a redução de Cr (VI) em Cr (III), sendo que, neste ensaio, em pH 2 houve a remoção completa de Cr (VI) (jarro 1), enquanto que em pH 10 (jarro 2), a formação de cromo (III) foi baixa, apenas 2,14 g/L, sendo o percentual de cromo total presente no meio representado quase em sua totalidade pela concentração de cromo (VI). Com relação ao Cr (III), seu melhor percentual de remoção foi em pH 10, já que em pH altamente alcalino ocorre a precipitação deste, facilitando sua remoção.

O jarro 1 e o 3 foram os que apresentaram os piores percentuais de remoção de cromo total. Em função do pH ácido, o cromo na sua forma trivalente não precipita por estar em ambiente ácido, permanecendo solúvel no meio (MIRETZKY e CIRELLI, 2010).

De maneira geral, através da análise dos resultados obtidos nos ensaios de flotação dos testes preliminares, percebe-se que o pH e o teor de ferro no meio foram as variáveis que mais influenciam no processo de biorremocção do cromo em sistema de flotação por ar dissolvido. Além disso, o biossurfactante bruto em sua maior concentração, 9 g/L, contribuiu para os maiores percentuais de remoção de cromo (VI) e total analisados.

### **4.3 –Delineamento Composto Central (DCC)**

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, foi realizado o delineamento composto central. Devido a problemas operacionais na unidade de flotação utilizada para os ensaios, não houve etapa de mistura lenta nesse DCC.

Para realização dos experimentos deste planejamento a concentração inicial de cromo hexavalente foi de 100 mg/L, o volume de solução foi de 500 mL, o volume de água saturada utilizado foi de 200 mL, a etapa de mistura rápida foi 6 minutos sob agitação de 120 rpm e utilizada uma concentração de biossurfactante bruto de 9 g/L.

A Tabela 4.9 apresenta o delineamento composto central com as variáveis estudadas, pH e concentração de ferro – CFe, além dos resultados de concentração final e percentual de remoção do cromo hexavalente – Cr (VI), concentração final de cromo trivalente – Cr (III) e concentração final e percentual de remoção do cromo total – Cr Total. Cada resultado obtido foi analisado individualmente e, para a análise de todas as respostas, os parâmetros com mais de 10% de significância em um teste de hipótese *t de Student* foram desprezados. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

As respostas estudadas no DCC foram os percentuais de remoção do cromo hexavalente e total. Pelo fato de não haver cromo trivalente inicialmente no meio, uma vez que foi formado com o decorrer do processo devido à redução química do cromo (VI), o percentual de remoção deste não pôde ser calculado, mas a sua concentração final na solução foi analisada.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

**Tabela 4.9:** Delineamento composto central com as variáveis estudadas e as respostas analisadas.

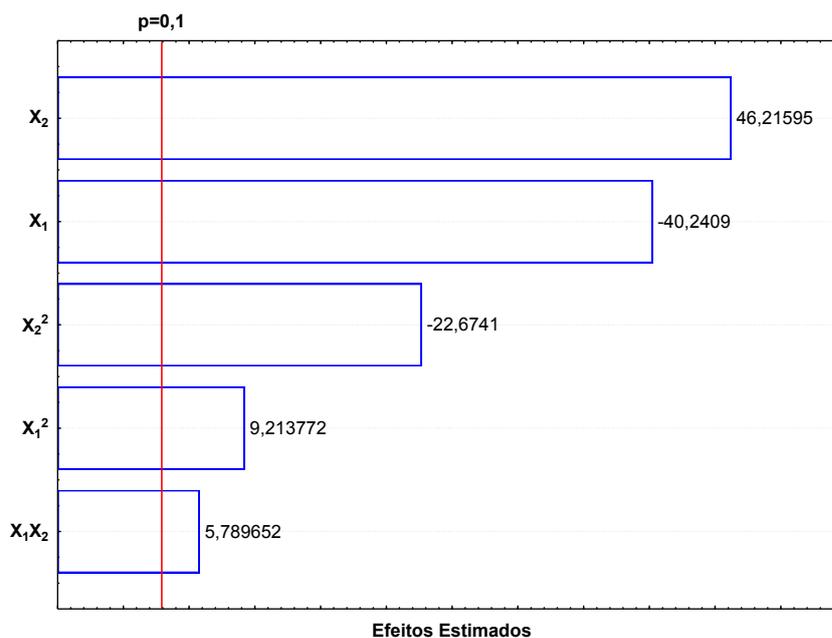
<b>Exp</b>	<b>pH (X<sub>1</sub>)</b>	<b>CFe (X<sub>2</sub>) (mg/L)</b>	<b>Cr (VI) (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr (VI)</b>	<b>Cr Total (mg/L)</b>	<b>% remoção Cr Total</b>	<b>Cr (III) (mg/L)</b>
1	4	33	16,26	83,74	53,28	46,72	37,02
2	4	193	0,00	100	46,00	54	46,00
3	8	33	43,99	56,01	56,56	43,44	12,57
4	8	193	18,17	81,83	54,46	45,54	36,29
5	3,17	113	0,00	100	48,00	52	48,00
6	8,83	113	33,99	66,01	60,77	39,23	26,78
7	6	0	62,63	37,37	62,63	37,37	0
8	6	225	15,78	84,22	40,00	60	24,22
9	6	113	19,60	80,40	59,56	40,44	39,96
10	6	113	19,60	80,40	58,52	41,48	38,92
11	6	113	18,17	81,83	58,12	41,88	39,95

### *4.3.1 – Percentual de remoção do cromo hexavalente*

Na Figura 4.1 está representado o diagrama de Pareto, no qual é possível perceber quais variáveis apresentam influência na resposta analisada. No caso do percentual de remoção de cromo hexavalente, as variáveis lineares referentes à concentração de ferro e ao pH apresentam as maiores influências na resposta, sendo o efeito da concentração de ferro superior ao do pH, no entanto, com efeitos contrários, enquanto o primeiro possui um efeito linear positivo, o segundo exibe um efeito linear negativo. Uma das explicações para a concentração de ferro ser mais influente na resposta é o fato de que este coagulante tem ação em uma ampla faixa de pH, devido a baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados, como explica Pavanelli (2001).

A Equação 8 apresenta o modelo proposto pelo software *Statistica* a partir do tratamento dos dados obtidos experimentalmente (Tabela 4.9).

$$\% \text{ Remoção Cr (VI)} = 80,87 - 11,74X_1 + 3,20X_1^2 + 13,53X_2 - 7,94X_2^2 + 2,39X_1X_2 \quad (8)$$



**Figura 4.1:** Diagrama de Pareto em relação às variáveis estudadas para o percentual de remoção de cromo hexavalente.

A partir da análise do diagrama de Pareto (Figura 4.1), constata-se que todas as variáveis com efeito linear e quadrático, assim como a interação entre as duas variáveis lineares, possuem influência na resposta, resultando no modelo disposto na Equação 8, cujo valor do coeficiente de determinação  $R^2$  foi igual a 0,9343, indicando que o modelo proposto se ajusta bem, representando 93,43% dos dados observados.

O valor negativo do efeito linear de  $X_1$  indica que valores altos de pH não contribuem para o aumento do percentual de remoção de Cr (VI), ao contrário do que acontece para o efeito linear da variável  $X_2$ , estabelecendo que altas concentrações de ferro resultam em maiores percentuais de remoção de Cr (VI).

Analisando a Tabela 4.9, é possível verificar o comportamento das respostas estudadas com as variáveis independentes analisadas na faixa experimental de cada uma. Observando os resultados dos pares de experimentos 1-2, 3-4 e 7-8, é perceptível que, para um mesmo pH, valores maiores de concentração de ferro promovem uma diminuição da concentração final de Cr (VI), a qual pode ter ocorrido devido à remoção deste ou à redução para a forma trivalente, uma vez que o sulfato ferroso, utilizado como coagulante, também é um agente redutor de cromo hexavalente. Nos experimentos com pH ácido, esta redução também foi ocasionada pela acidez do meio, uma vez que os compostos de Cr (VI), nesta

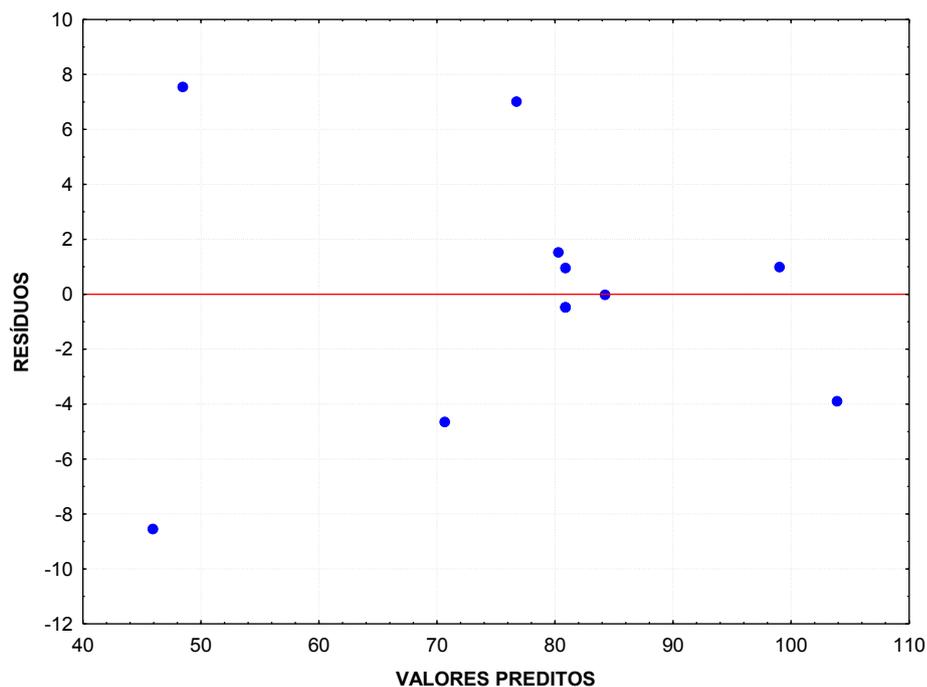
## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

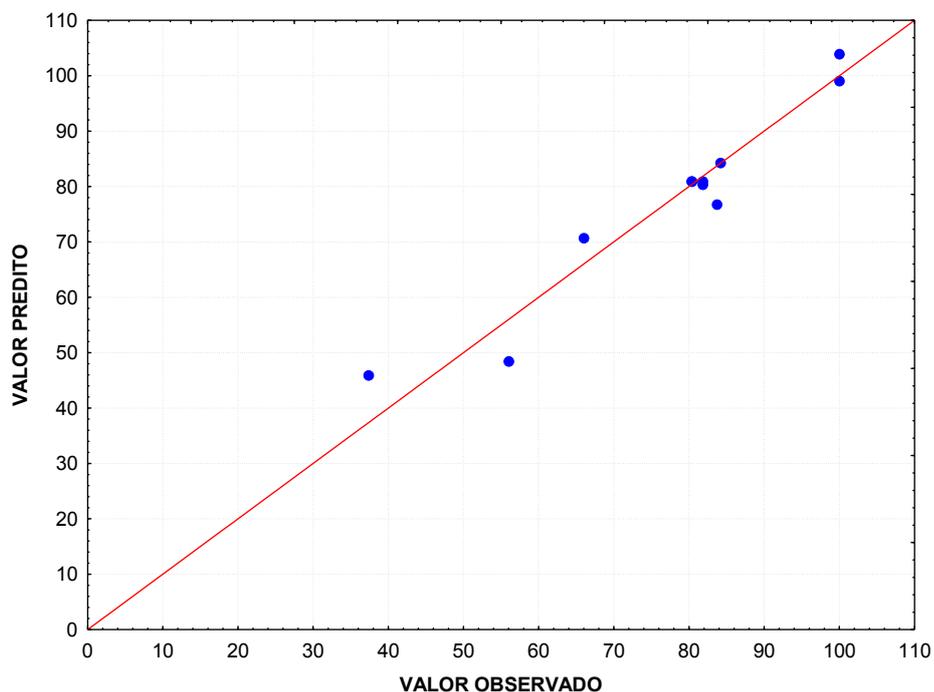
condição, apresentam uma forte tendência a se reduzirem, sendo fortes agentes oxidantes, além de instáveis na presença de doadores de elétrons, como evidencia Brandão (2013).

O efeito de pH pôde ser verificado ao analisar os experimentos 5 e 6 da Tabela 4.9, em que foram avaliados os valores extremos de pH ácido e básico da faixa experimental estudada. Enquanto que em pH 3,17 a concentração final de Cr (VI) foi igual a zero, para o pH de 8,83 houve um teor remanescente de 43,99 mg/L, indicando que a acidez do meio juntamente com o ferro como agente redutor, tornou maior o percentual de remoção de Cr (VI). Observando os resultados dos ensaios 7, 8, 9, 10 e 11, foi constatado que em pH levemente ácido (pH = 6) e com a maior concentração de ferro utilizada da faixa analisada (ensaio 8), a remoção do cromo não foi total, enquanto que, no ensaio 2, para uma concentração de ferro e pH menores (pH = 4; CFe = 193 mg/L) isto ocorreu. Além disso, o percentual reduziu drasticamente quando não foi empregado nenhum coagulante neste mesmo pH (pH = 6).

Foi plotado um gráfico de dispersão de valor predito *versus* valor residual para verificar o comportamento destes valores, representado pela Figura 4.2, através da qual nota-se que os valores de resíduos estão distribuídos de forma aleatória em torno do zero e sem tendência, apontando uma variância constante para todos os valores da resposta. Outro fator analisado foi a proximidade dos valores observados experimentalmente com aqueles preditos pelo modelo. A representação gráfica desta relação está disposta na Figura 4.3, a partir da qual é possível notar que o modelo é apropriado para a análise dos dados, uma vez que é notável a distribuição dos valores observados em torno dos valores preditos.



**Figura 4.2:** Distribuição dos resíduos relativos ao percentual de remoção de Cr (VI).

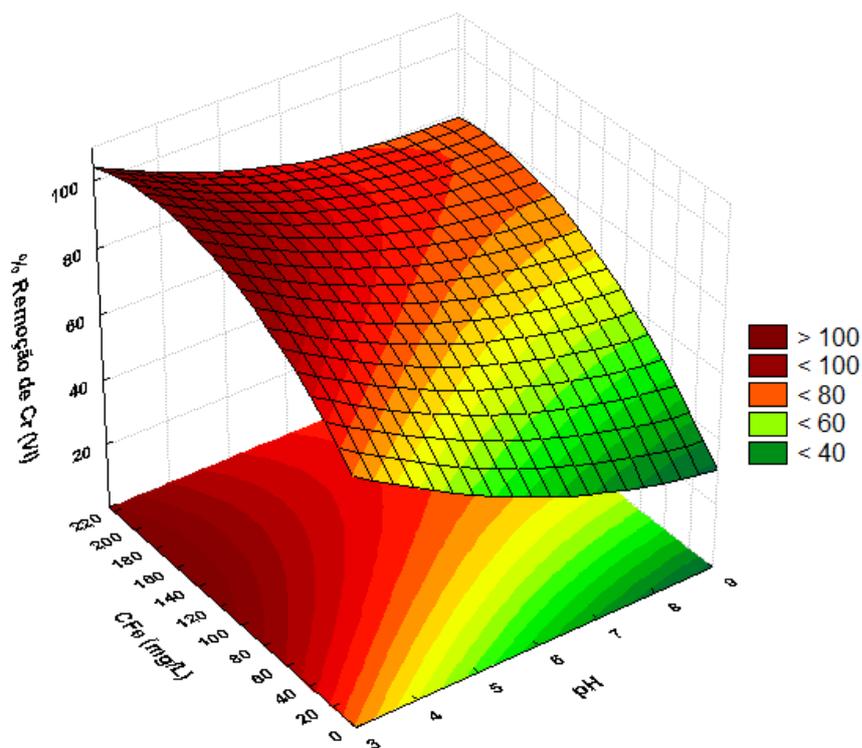


**Figura 4.3:** Valores preditos em função dos valores observados relativos ao percentual de remoção de Cr (VI).

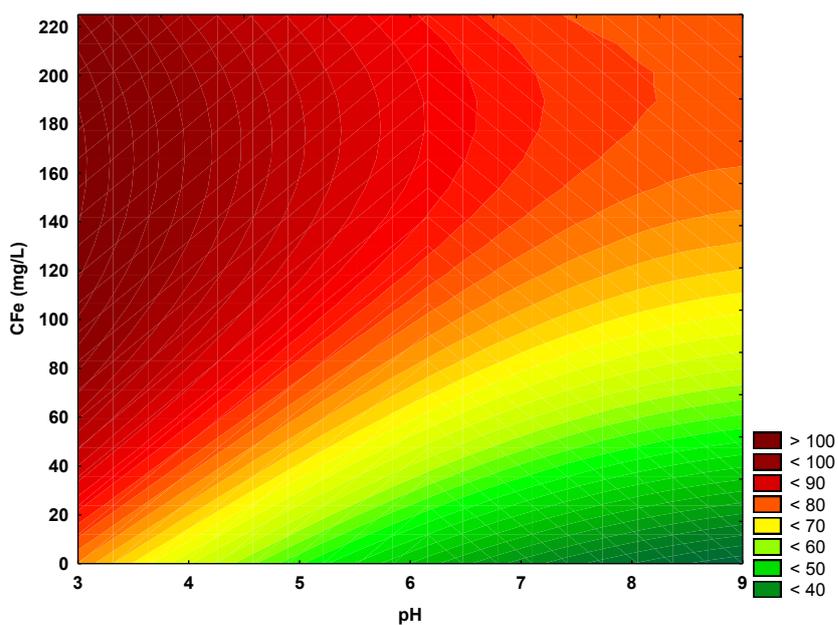
A fim de se obter uma melhor visualização dos efeitos das variáveis independentes, pH e concentração de ferro, no percentual de remoção de cromo (VI), foram elaboradas

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

superfícies de respostas e os perfis de contorno, que estão representados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.



**Figura 4.4:** Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cr (VI) em relação às variáveis analisadas.



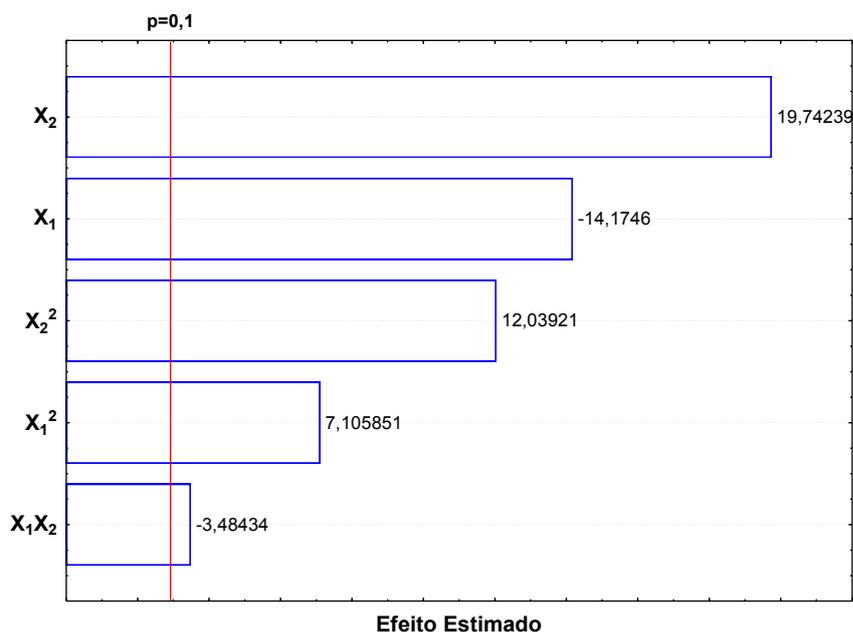
**Figura 4.5:** Perfil de contorno para o percentual de remoção de Cr (VI) em relação às variáveis analisadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como observado nos resultados mostrados na Tabela 4.9, verifica-se nas Figuras 4.4 e 4.5 que, para maiores concentrações de ferro e menores valores de pH, o percentual de remoção de cromo hexavalente é maior, chegando a 100%, sendo que a região ótima está na faixa 2 – 4 de pH e 100 – 225 mg/L de concentração de ferro, corroborando com o que Castilhos et al. (2001) e Abyaneh e Fazaelpoor (2016) em relação à redução química do cromo hexavalente em pH ácido e a conversão química do mesmo.

### 4.3.2 – Percentual de remoção do cromo total

No diagrama de Pareto da Figura 4.6 estão demonstradas quais variáveis apresentam efeito significativo no percentual de remoção de cromo total. Nota-se que a concentração de ferro no meio, neste caso, é a variável linear mais influente seguido do pH, também, na sua forma linear. Vale ressaltar que todas as variáveis com efeito linear e quadrático, assim como a interação entre as duas variáveis lineares, possuem influência na resposta.



**Figura 4.6:** Diagrama de Pareto em relação às variáveis estudadas para o percentual de remoção de cromo total.

O tratamento de dados feito pelo software *Statistica* resultou em um modelo ajustado à resposta percentual de remoção de cromo total, o qual encontra-se na Equação 9.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

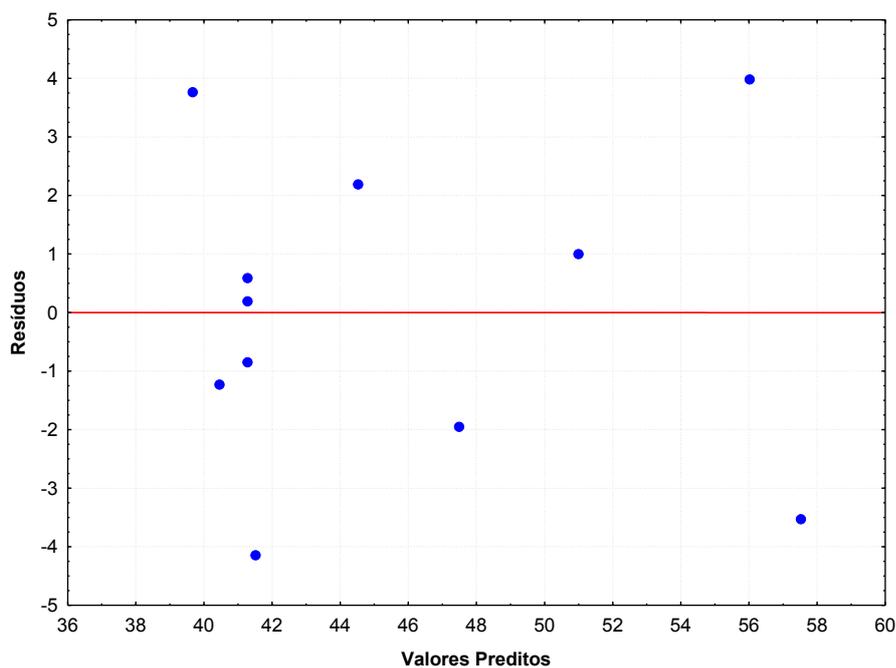
---

$$\% \text{ Remoção Cr total} = 41,29 - 3,72X_1 + 2,22X_1^2 + 5,20X_2 + 3,80X_2^2 - 1,30X_1X_2 \quad (9)$$

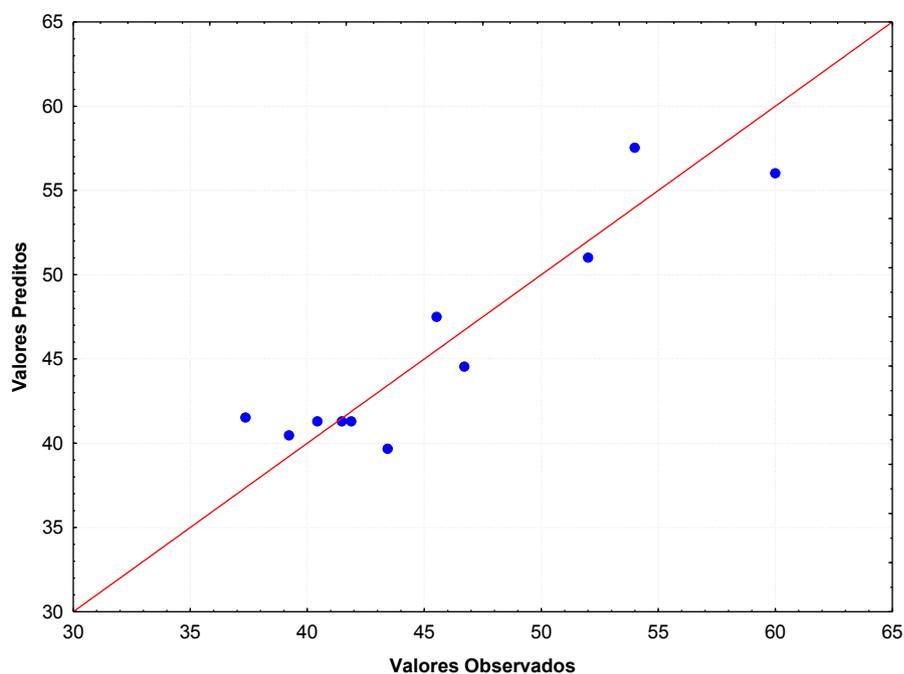
O coeficiente de determinação  $R^2$  da equação acima obteve um valor de 0,8534, indicando que 85,34% dos dados experimentais possuem boa representatividade pelo modelo proposto. Vale ressaltar que o teor de concentração de cromo total é dependente da soma das concentrações finais de cromo hexavalente e trivalente, as quais possuem comportamentos opostos com relação às variáveis independentes avaliadas, uma vez que a concentração de cromo (III) aumentava a medida que o cromo (VI) era reduzido, acarretando na diminuição da concentração deste no meio. Isto pode ter sido um dos fatores de o coeficiente de determinação ter apresentado um valor abaixo de 0,9.

Analisando o diagrama de Pareto da Figura 4.6, nota-se que a influência da concentração de ferro é muito maior que a do pH, isto porque o ferro, mesmo em pH básico, consegue reduzir o cromo no estado de oxidação 6+ para 3+ e, quando na forma trivalente, este precipita facilitando a sua remoção e diminuindo assim a concentração de cromo total, ou seja, aumentando o percentual de remoção do mesmo, como pode ser visto ao analisar as repostas dos ensaios 3 e 4 da Tabela 4.9. Avaliando os ensaios 7, 8 e os dos pontos centrais (9, 10 e 11), observa-se o efeito do ferro para o processo, sendo que a remoção de cromo total foi aumentando com o aumento do teor de coagulante no meio. O maior percentual alcançado ocorreu no ensaio 8, o qual estava com a maior concentração de ferro e em pH próximo ao neutro, promovendo a precipitação química do cromo (VI) reduzido a (III) como explica Terra (2014), em que o processo envolve redução de Cr (VI) a Cr (III) por um agente redutor e ajuste do pH da solução a valores próximos ao neutro para precipitar Cr (III) como hidróxidos.

Foi estudada, também, a distribuição dos valores residuais em relação aos valores preditos pelo modelo, que está representada na Figura 4.7, assim como a relação entre os valores preditos e os observados (Figura 4.8). Com relação à primeira, verifica-se que os resíduos estão distribuídos em torno do zero e sem tendência, apontando uma variância constante para todos os valores da resposta. Já com relação à distribuição dos valores preditos em função dos observados, nota-se a proximidade dos valores observados experimentalmente com aqueles preditos pelo modelo, indicando que o modelo é apropriado para a análise dos dados.



**Figura 4.7:** Distribuição dos resíduos relativos ao percentual de remoção de cromo total.

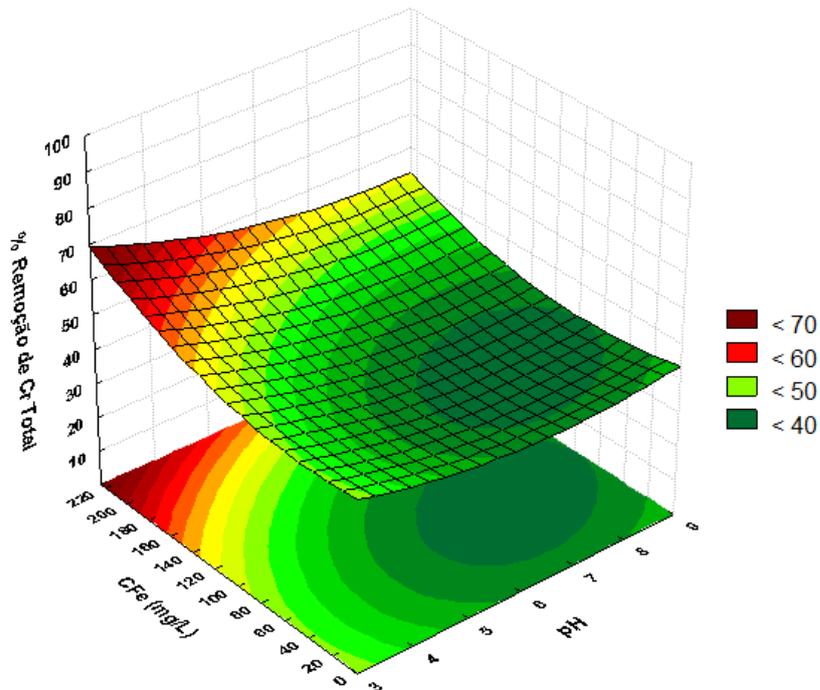


**Figura 4.8:** Valores preditos em função dos valores observados relativos ao percentual de remoção de Cr total.

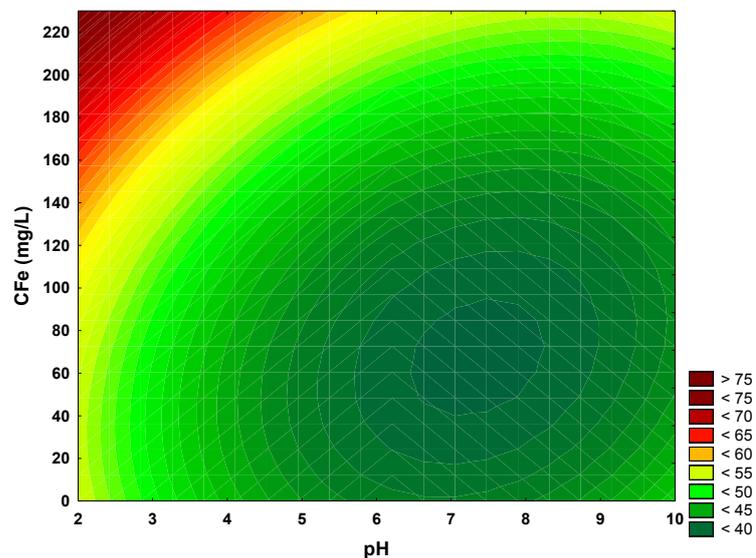
As superfícies de resposta e os perfis de contorno relacionados ao percentual de remoção de cromo total foram construídos a fim de se ter uma melhor visualização dos efeitos

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

causados a este pelo pH e pela concentração de ferro e estão representados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.



**Figura 4.9:** Superfície de resposta para o percentual de remoção de Cr total em relação às variáveis analisadas.

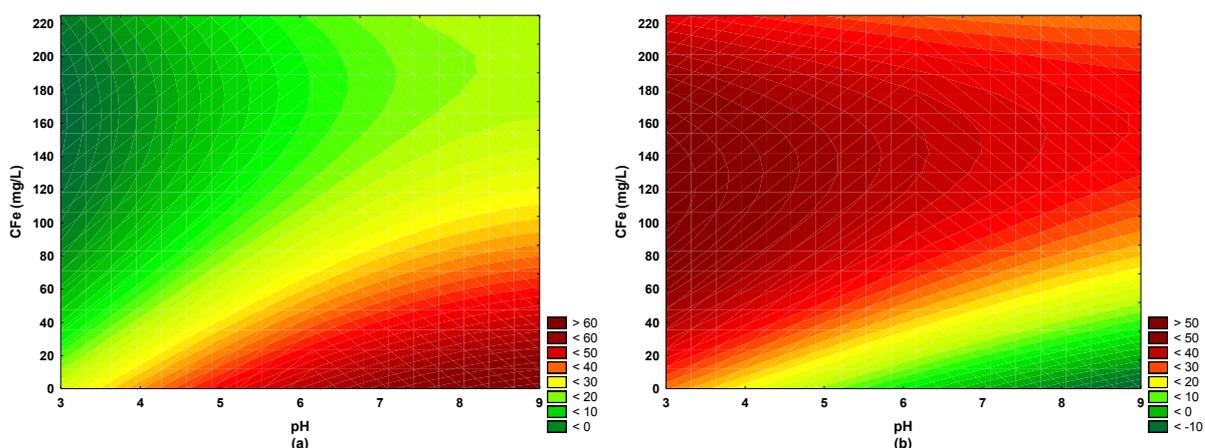


**Figura 4.10:** Perfil de contorno para o percentual de remoção de Cr total em relação às variáveis analisadas.

Como já discutido, a concentração de cromo total é função da soma da concentração dos dois estados de oxidação do cromo, III e VI, os quais obtiveram comportamentos opostos

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

para as mesmas condições de pH e concentração de ferro, o que também é consequência da reação de oxirredução de equilíbrio entre o cromo hexa e trivalente, como pode ser observado na Figura 4.11, resultando, conseqüentemente, no perfil observado na Figura 4.10. Contudo, valores altos de ferro no meio e valores baixos de pH contribuem para uma minimização da resposta, pois o pH ácido converte todo Cr (VI) presente em Cr (III), como observados nos resultados da Tabela 4.9 e o ferro atua como agente precipitante deste último, corroborando com o que Santos (2014) afirma.



**Figura 4.11:** (a) Perfil de contorno para concentração final de Cr (VI) e (b) Perfil de contorno para a concentração final de Cr (III).

### 4.3.3 – Validação dos modelos propostos no DCC

Avaliando o comportamento dos resultados obtidos para cada resposta do delineamento composto central, verificou-se a faixa em que cada uma das variáveis maximizava as respostas. A Tabela 4.10 apresenta os valores de cada faixa para as variáveis pH e concentração de ferro (CFe).

**Tabela 4.10:** Valores encontrados para as faixas que maximizam as respostas dentro das regiões ótimas.

Resposta	pH	CFe (mg/L)
% Remoção Cr (VI)	2 – 4	100 – 225
% Remoção Cr Total	2 – 4	160 – 225

Como os experimentos do DCC foram realizados com concentrações iniciais de cromo (VI), foram escolhidas condições dentro da faixa ótima encontrada para essa resposta,

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

as quais foram de pH igual a 3,5 e concentração de ferro no meio de 180 mg/L, para realização do experimento a fim de promover a validação do modelo proposto. Substituindo os valores escolhidos das condições nas Equações 3 e 4, as variáveis estudadas obtiveram os seguintes resultados:  $X_1 = -1,25$  e  $X_2 = 0,8375$ . Tais valores codificados foram substituídos nas equações de modelo propostas para cada resposta e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11:** Dados obtidos pelo experimento de validação do modelo.

	<b>% Remoção Cr (VI)</b>	<b>% Remoção Cr Total</b>
<b>Modelo</b>	100,00	57,79
<b>Validação</b>	100,00	57,55

A partir da Tabela 4.11, nota-se que os valores obtidos com o experimento de validação e os previstos pelos modelos para as respostas de percentual de remoção de cromo hexavalente e de cromo total foram bem próximo, constatando que os modelos propostos representam bem os dados experimentais. Verificou-se uma diferença de 0,42% entre o experimento de validação e o previsto pelo modelo. Além disso, mesmo a concentração de cromo total sendo função das concentrações de cromo (VI) e (III), o modelo proposto para a sua remoção previu um valor muito próximo ao obtido experimentalmente. Vale ressaltar que os percentuais de remoção alcançados para o Cr (VI) e o total, neste experimento com os modelos propostos, foram de 100 e 57,79%, utilizando sistema de flotação por ar dissolvido empregando o biossurfactante bruto como coletor.

Abyaneh e Fazaelpoor (2016) em sua pesquisa estudaram o uso da flotação para remoção de Cr (III) de soluções aquosas, utilizando ramnolípídeo como coletor no processo e  $\text{FeSO}_4$  como agente redutor do Cr (VI) a Cr (III), obtendo remoções de cromo total de 95%. Contudo, a concentração inicial de cromo hexavalente (40 ppm) utilizada por eles foi bem inferior a utilizada neste trabalho (100 ppm). Além disso, o ramnolípídeo utilizado por eles havia sido purificado enquanto que o empregado neste trabalho foi o biossurfactante bruto, provindo do caldo bruto da fermentação, sem sofrer qualquer tipo de extração e/ou purificação, uma vez que desejava-se realizar uma diminuição no custo de produção deste.

Vale ressaltar que foram obtidos bons percentuais de remoção neste experimento e que a flotação por ar dissolvido utilizando biossurfactante bruto como coletor apresentou um potencial na área de biorremoção de cromo, mesmo sem a etapa de mistura lenta. Tal etapa

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

---

poderia levar a uma melhora do processo, pois haveria mais tempo de reação do cromo com o coagulante e a formação de flocos seria beneficiada. Outro fator que poderia promover melhorias no processo seria aplicar processos de purificação e/ou extração no biossurfactante utilizado.

Terra (2014) aplicou uma cultura mista sob a ação de um campo magnético no tratamento de efluentes contaminados com cromo hexavalente, alcançando uma remoção de 100% de todo cromo hexavalente e cromo total do efluente após 2 horas de experimento. Dias et al. (2016) estudaram o uso de um campo magnético gerado por ímãs permanentes de neodímio em cultura mista na remoção de cromo (VI), cromo total e carbono orgânico total (COT), obtendo uma remoção de Cr (VI) (100%), cromo total (82%) e COT (34%). Santos (2016) empregou a técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes sintéticos provenientes de curtumes para promover, obtendo uma média mais de 90% de extração percentual de cromo hexavalente.

Esmaeili et al. (2014), como já mencionado anteriormente, avaliaram a flotação por ar dissolvido como um possível método de tratamento para a remoção de cromo de soluções aquosas e de águas residuárias, utilizando cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) como coagulantes no pré-tratamento das águas residuais. A remoção máxima de cromo foi alcançada com o coagulante PAC (98%). Contudo, em seus experimentos, utilizaram uma concentração de coagulante acima da utilizada neste estudo, equivalente a 1000 ppm.

Ao comparar os resultados encontrados na literatura envolvendo outras técnicas para remoção de cromo, verifica-se que em termos de remoção de cromo hexavalente o processo estudado apresentou resultados similares e algumas vezes superiores aos atingidos pelas outras formas de tratamento, como ao comparar com Santos (2016). Com relação ao cromo total, o percentual de remoção obtido foi menor, porém, observa-se que nos trabalhos desenvolvidos por Terra (2014) e Dias (2016) houve o emprego de um campo magnético e de culturas mistas que também podem ter promovido a bioadsorção do cromo, enquanto que para este trabalho havia apenas o efeito do biossurfactante bruto, sem auxílio da biomassa, como coletor e o desempenho da FAD para promover a remoção do cromo. Na Tabela 4.12 está uma comparação do resultado obtido com o experimento e com as literaturas mencionadas.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

**Tabela 4.12:** Comparação dos resultados de remoção de Cr (VI) e de Cr Total.

<b>Referências</b>	<b>Técnica</b>	<b>% Remoção Cr (VI)</b>	<b>% Remoção Cr Total</b>
<b>Experimento</b>	FAD	100,00	57,55
<b>Terra (2014)</b>	Campo magnético + cultura mista	100,00	100,00
<b>Esmaeili et al. (2014)</b>	Coagulação + FAD	–	98
<b>Abyaneh e Fazaelpoor (2016)</b>	Flotação	–	>95
<b>Dias et al. (2016)</b>	Campo magnético + cultura mista	100,00	82
<b>Santos (2016)</b>	Eletrodialise	>90%	–

---

## 5 - CONCLUSÃO

---

### 5.1 – Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

- A produção de biossurfactante indicou que a linhagem de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145 se adaptou bem ao meio, mostrando seu potencial na produção de ramnolipídeo;
- O melaço de soja obteve êxito ao ser aplicado como uma fonte alternativa de carbono para os microrganismos utilizados;
- A avaliação das características do biossurfactante bruto levou a resultados de tensão superficial de 34,16 mN/m, índice de emulsificação de 100% e concentração de biossurfactante de 9,02 mg/L, condizentes com o encontrado na literatura;
- O biossurfactante bruto apresentou uma capacidade de redução do cromo hexavalente para cromo trivalente;
- As variáveis pH e concentração de ferro foram observadas como as mais significativas para o processo de biorremoção;
- A partir das condições escolhidas (pH = 3,5 e CFe = 180 mg/L) contidas na região ótima para o cromo hexavalente, a validação dos experimentos mostrou que os modelos propostos foram adequados para as respostas analisadas;
- Os percentuais de remoção obtidos no experimento de validação para cromo hexavalente e cromo total foram de 100 e 57,55%, respectivamente. Já os preditos pelo modelo foram de 100% e 57,79%, para remoção de cromo (VI) e cromo total, respectivamente.
- A FAD utilizando biossurfactantes produzidos por *Pseudomonas aeruginosas* a partir do melaço de soja como coletor se mostrou eficiente, uma vez que atingiu o objetivo de promover a biorremoção do cromo de soluções aquosas.

### 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Verificar a influência da velocidade de agitação da mistura lenta na remoção de cromo;
- Otimizar o processo de biorremoção de cromo hexavalente utilizando biossurfactantes via flotação por ar dissolvido;

## ***CONCLUSÃO***

---

- Avaliar a eficiência de biossurfactantes provindos de outras fontes alternativas de carbono no processo estudado neste trabalho;
- Realizar um delineamento composto central para biorremocão do cromo trivalente, tendo como variáveis independentes o pH, a concentração de Tanfloc (CT) em mg/L e a velocidade de agitação na mistura lenta (ML) em rpm. A matriz do DCC proposto está demonstrado no Apêndice B deste trabalho.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABBASI-GARRAVAND, E.; MULLIGAN, C. N. Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 505-512, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.010>

ABYANEH, A. S.; FAZAELIPOOR, M. H. Evaluation of rhamnolipid (RL) as a biosurfactant for the removal of chromium from aqueous solutions by precipitate flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 165, p. 184–187, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.034>

ACCORSINI, F. R.; MUTTON, M. J. R.; LEMOS, E. G. M.; BENINCASA, M. Biosurfactants production by yeasts using soybean oil and glycerol as low cost substrate. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, n. 1, p. 116–125, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822012000100013>

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological profile for Chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

AMARAL FILHO, J.; AZEVEDO, A.; ETCHEPARE, R.; RUBIO, J. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 1–8, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.012>

APHA, Standard Methods for the examination of water & wastewater (2005), 3500-Cr B. Colorimetric Method, Washington, D.C, p.3- 66, 2005.

AVRAMOVIC, N.; NIKOLIC-MANDIC, S.; KARADZIC, I. Influence of rhamnolipids, produced by *Pseudomonas aeruginosa* NCAIM(P), B001380 on Cr(VI) removal capacity in liquid medium. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, n. 5, p. 639–651, 2013.  
<https://doi.org/10.2298/JSC120831115A>

AZEVEDO, F. A. DE; CHASIN, A. A. DA M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

AZEVEDO, A. C. DE; **Estudos de flotação por ar dissolvido com bomba multifásica (FAD-B) e sedimentação lamelar (SL) no tratamento de água bruta para abastecimento público (Canoas-RS)**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2013, 163p.

BAHADORI, A.; ZAHEDI, G.; ZENDEHBOUDI, S.; BAHADORI, M. Estimation of air concentration in dissolved air flotation (DAF) systems using a simple predictive tool. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 1, p. 184–190, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.004>

BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 53, n. 5, p. 495–508, 2000. <https://doi.org/10.1007/s002530051648>

BANAT, I. M.; FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; BESTETTI, G.; MARTINOTTI, M. G.; FRACCHIA, L.; SMYTH, T. J.; MARCHANT, R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 2, p. 427–444, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2589-0>

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, v.6, n.1, p.01-15, 2017.

BAYER, V. **Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2005, 143p.

BENCKE, S. G. **Tratamento de soluções de cromo (III) por flotação por ar dissolvido**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 1987, 137p.

BENINCASA, M.; ABALOS, A.; OLIVEIRA, I.; MANRESA, A. Chemical structure, surface properties and biological activities of the biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* LBI from soapstock. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 85, n. 1, p. 1–8, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:ANTO.0000020148.45523.41>

BORGES, W. DA S. **Aproveitamento de efluente gorduroso gerado por abatedouro e frigorífico para a produção de biossurfactante**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2011, 125p.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

BRANDÃO, C. A. **Remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2013, 147p.

BUENO, S. M. **Bactérias produtoras de biossurfactantes: Isolamento, produção, caracterização e comportamento num sistema modelo**. Tese de Doutorado, UNESP, 2008, 99p.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 2, p. 509–514, 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832001000200026>

CHOI, K.; LEE, S.; PARK, J. O.; PARK, J.; CHO, S.; LEE, S. Y.; LEE, J. H.; CHOI, J. Chromium removal from aqueous solution by a PEI-silica nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018.

COLLA, L. M.; ROSSI, A. DE; DEON, M. C.; DAL'MAGRO, C.; REINEHR, C. O. Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. **Ciência & Engenharia**, v. 23, n. 2, p. 67 – 74, 2014.

CONAMA n°. 397 – Resolução de 3 de abril de 2008 sobre qualidade da água. Publicada no DOU n° 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68–69. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>> acesso em 22 de maio 2018.

COUTINHO, W. **Avaliação de desempenho da estação de tratamento dos Córregos Ressaca e Sarandi afluentes à represa da Pampulha**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2007, 118p.

CUNHA, D. G. F.; GRULL, D.; DAMATO, M.; BLUM, J. R. C.; LUTTI, J. E. I.; EIGER, S.; MANCUSO, P. C. S. On site flotation for recovering polluted aquatic systems: is it a feasible solution for a Brazilian urban river? **Water Science & Technology**, v. 62, n. 7, p. 1603 - 1613, 2010. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.450>

CRISOSTOMO, C. A. B.; LIMA, F. A.; DIAS, R. M.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. DE. 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, & Soil Pollution**, v. 227, n. 2, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2747-9>

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

DALCIN, M. G.; PIRETE, M. M.; LEMOS, D. A.; RIBEIRO, E. J.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. DE. Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD). **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1165–1173, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.022>

DAS, P.; MUKHERJEE, S.; SEN, R. Biosurfactant of marine origin exhibiting heavy metal remediation properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4887–4890, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.028>

DELIYANNI, E. A.; KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Various flotation techniques for metal ions removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 260–264, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.069>

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N. N.; PANDEY, B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 272–291, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>

DIAS, R. M.; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. DE. Influence of Magnetic Field Frequency Generated by Permanent Magnets in Mixed Culture Used for the Treatment of Effluent Contaminated with Chromium. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 9, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3010-0>

ENGLERT, A. H. **Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula**. Tese de Doutorado, UFRGS, 2008, 161p.

ESMAEILI, A.; HEJAZI, E.; HASSANI, A. H. Removal of Chromium by Coagulation-Dissolved Air Flotation System Using Ferric Chloride and Poly Aluminum Chloride (PAC) as Coagulants. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 10, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2140-5>

FARIAS, M. S. S. DE; NETO, J. D.; LIMA, V. L. A. DE; LIRA, V. M. DE; FRANCO, E. S. Riscos sociais e ambientais devido a presença de metais pesados nas águas superficiais no distrito industrial de Mangabeira. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 6, n. 2, 2007. <http://dx.doi.org/10.18391/qualitas.v6i2.118>

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

FÉRIS, L. A. **Remoção de íons Cu, Zn e Ni por sorção-flotação de um rejeito do beneficiamento do carvão: Processo FPS.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, 1998, 97p.

FERREIRA, L. L. **Estrutura clonal e multirresistência em *Pseudomonas aeruginosa*.** Dissertação de Mestrado, INCQS/ FIOCRUZ, 2005, 114p.

FRANÇA, Í. W. L. DE; LIMA, A. P.; LEMOS, J. A. M.; LEMOS, C. G. F.; MELO, V. M. M., SANT'ANA, H. B. DE, GONÇALVES, L. R. B. Production of a biosurfactant by *Bacillus subtilis* ICA56 aiming bioremediation of impacted soils. **Catalysis Today**, v. 255, p. 10–15, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.046>

FRANCO, D. V. Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2008, 183p.

FREITAS, T. C. M. DE. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos.** Dissertação de Mestrado, UFMS, 2006, 136p.

GUDIÑA, E. J.; RODRIGUES, A. I.; DE FREITAS, V.; AZEVEDO, Z.; TEIXEIRA, J. A.; RODRIGUES, L. R. Valorization of agro-industrial wastes towards the production of rhamnolipids. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 144–150, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.027>

JACOB, J. M.; KARTHIK, C.; SARATALE, R. G.; KUMAR, S. S.; PRABAKAR, D.; KADIRVELU, K.; PUGAZHENDHI, A. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 56–70, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>

KHOSHDAST, H.; SAM, A.; VALI, H.; NOGHABI, K. A. Effect of rhamnolipid biosurfactants on performance of coal and mineral flotation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 8, p. 1238–1243, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.10.003>

LUZ, A. B. DA; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. DE. **Tratamento de minérios.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

MACHADO, R. P. **Produção de etanol a partir do melão de soja.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, 1999, 151p.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

MAHMOUD, M. R.; LAZARIDIS, N. K. Simultaneous Removal of Nickel(II) and Chromium(VI) from Aqueous Solutions and Simulated Wastewaters by Foam Separation. **Separation Science and Technology**, v. 50, n. 9, p. 1421–1432, 2015. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978456>

MARTINS, A. L. DA S. **Remoção de Chumbo e Bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido**. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2009, 96p.

MAZON, R. **Efeito do tempo de residência sobre a recuperação metálica da flotação colunar reversa de minério de ferro**. Dissertação de Mestrado, UFOP, 2006, 145p.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2013, 106p.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 1–19, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>

MORAIS, W. G. DE; KAMIMURA, E. S.; RIBEIRO, E. J.; PESSELA, B. G., CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M. DE. Optimization of the production and characterization of lipase from *Candida rugosa* and *Geotrichum candidum* in soybean molasses by submerged fermentation. **Protein Expression and Purification**, v. 123, p. 26–34, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pep.2016.04.001>

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v. 133, n. 2, p. 183–198, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.06.009>

MULLIGAN, C. N. Rhamnolipid Biosurfactants: Solubility and Environmental Issues. **Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues**. p.279–298, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50017-3>

OLIVEIRA, A. C. DOS S. M. DE. **Recuperação e purificação de rhamnolipídeos produzidos por *Pseudomonas aeruginosa* P029-GVHA utilizando melão de cana como substrato**. Tese de Doutorado, UFRN, 2010, 140p.

OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. A. W.; BAROUTIAN, S. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 200, n. 1–4, p. 59–77, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

OZTURK, S.; KAYA, T.; ASLIM, B.; TAN, S. Removal and reduction of chromium by *Pseudomonas* spp. and their correlation to rhamnolipid production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 64–69, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.038>

PAULA, C. G. DE. **Suplementação com melão de soja na dieta e ovino: Parâmetros sanguíneos, consumo, digestibilidade e comportamento ingestivo**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2015, 62p.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Dissertação de Mestrado, USP, 2001, 216p.

PEREIRA, M. DOS S.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; SQUILLACE, L. F. A.; FARONI, L. R. D. Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 729–737, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.065>

PINHEIRO, V. DA S. **Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN**. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2011, 79p.

PRAKASH, R.; MAJUMDER, S. K.; SINGH, A. Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 249–270, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.029>

QUARTAROLI, L.; KURITZA, J. C.; CAVALLINI, G. S.; VIDAL, C. M. DE S.; SOUZA, J. B. DE. Aplicação de polímeros aniônico e catiônico na flotação por ar dissolvido como forma de pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 101, p. 57-67, 2014.

RANDHAWA, K. K. S.; RAHMAN, P. K. S. M. Rhamnolipid biosurfactants: Past, present, and future scenario of global market. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, 2014. <https://dx.doi.org/10.3389%2Ffmicb.2014.00454>

REDDY, K. S.; YAHYA KHAN, M.; ARCHANA, K.; GOPAL REDDY, M.; HAMEEDA, B. Utilization of mango kernel oil for the rhamnolipid production by *Pseudomonas aeruginosa* DR1 towards its application as biocontrol agent. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 291–299, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.041>

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

ROCHA E SILVA, F. C. P.; ROCHA E SILVA, N. M. P.; DA SILVA, I. A.; BRASILEIRO, P. P. F.; LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L.A. Oil removal efficiency forecast of a Dissolved Air Flotation (DAF) reduced scale prototype using the dimensionless number of Damköhler. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 45–49, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.019>

RODRIGUES, C. O. **Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação**. Tese de Doutorado, UFRGS, 2010, 242p.

RODRIGUES, M. S. **Produção de biosurfactantes utilizando melado de soja**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2016, 91p.

RODRIGUES, M. S.; MOREIRA, F. S.; CARDOSO, V. L.; DE RESENDE, M. M. Soy molasses as a fermentation substrate for the production of biosurfactant using *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 10145. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18699–18709, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9492-5>

ROMÃO, B. B.; DA SILVA, F. B.; DE RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Ethanol Production from Hydrolyzed Soybean Molasses. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 4, p. 2310–2316, 2012. <https://doi.org/10.1021/ef201908j>

RUBIO, J.; SOUZA, M.; SMITH, R. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139–155, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00216-3)

SAMYKANNU, M.; ACHARY, A. Utilization of agro-industry residue for rhamnolipid production by *P. aeruginosa* AMB AS7 and its application in chromium removal. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 183, n. 1, p. 70–90, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2431-6>

SANTOS, M. S. **Teoria de micelização: Propriedades de soluções de surfactantes via minimização da energia livre de Gibbs**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2014, 85p.

SANTOS, C. S. L. DOS. **Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2016, 127p.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

SHARMA, A.; THAKUR, K. K.; MEHTA, P.; PATHANIA, D. Efficient adsorption of chlorpheniramine and hexavalent chromium (Cr(VI)) from water system using agronomic waste material. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 9, p. 1–11, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.04.002>

SILVA, A. A. M. **Estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2005, 131p.

SINGH, P.; CAMEOTRA, S. S. Potential applications of microbial surfactants in biomedical sciences. **Trends in Biotechnology**, v. 22, n. 3, p. 142–146, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.01.010>

TERRA, N. M. **Aplicação de campo magnético em reator tubular com recirculação de biomassa na remoção biológica de cromo (VI)**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2014, 113p.

THOMPSHON JUNIOR, J. P. **Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável tanino**. Dissertação de Mestrado, UFU, 2013, 122p.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419-425, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300012>

WAGHMODE, S.; KULKARNI, C.; SHUKLA, S.; SURSAWANT, P.; VELHAL, C. Low cost production of biosurfactant from different substrates and their comparative study with commercially available chemical surfactant. **International Journal of Scientific & Technology Research**, v. 3, p. 146-149, 2014. ISSN 2277-8616.

YAN, E.; CAO, M.; REN, X.; JIANG, J.; NA, Q.; ZHANG, Z.; GAO, J.; YANG, X.; ZHANG, D. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized polyvinyl alcohol/chitosan magnetic composite hydrogel as an efficient adsorbent for chromium (VI) removal. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 102–109, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.05.028>

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

YENIAL, Ü.; BULUT, G. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 130–135, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.011>

---

## APÊNDICE A

---

### CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

- Pesar 0,1414 g de dicromato de potássio e diluir em 100 mL de água destilada;
- Fazer uma diluição de 1:100 desta solução, resultando em uma solução de 5 µg/mL de cromo hexavalente que será utilizada como solução estoque.
- A partir desta solução estoque, preparar várias diluições para realizar a curva de calibração;
- Determinar as concentrações de cromo (VI) através do método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida conforme metodologia de APHA (2005). Realizar a leitura em espectrofotômetro UV mini-1240 da Shimadzu, em comprimento de onda igual a 540 nm.

A Tabela A.1 apresenta as concentrações da solução padrão de cromo hexavalente e suas respectivas absorbâncias obtidas através da leitura no espectrofotômetro.

**Tabela A.1:** Concentrações de cromo hexavalente e respectivas absorbâncias lida em espectrofotômetro.

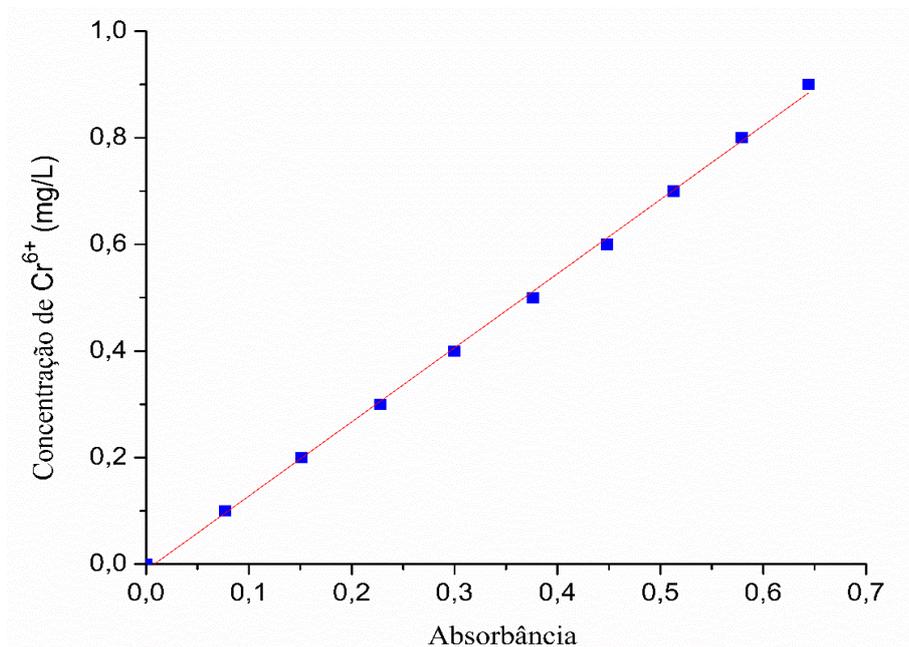
Concentração Cr (VI) (µg/mL)	Absorbância
0	0
0,1	0,077
0,2	0,151
0,3	0,228
0,4	0,3
0,5	0,376
0,6	0,448
0,7	0,513
0,8	0,579
0,9	0,644

---

## APÊNDICE A

---

A partir da Tabela A.1 foi construída a curva de calibração para concentração de cromo (VI) que está representada na Figura A.1.



**Figura A.1:** Curva de calibração para concentração de cromo (VI).

O coeficiente de determinação  $R^2$  para o ajuste linear da reta aos pontos experimentais foi de 0,9989 e, a partir da curva de calibração, a concentração de cromo (VI) em mg/L é dada pela Equação A.1.

$$y = 1,3664.x \tag{A.1}$$

sendo: y a concentração de cromo (VI);

x a absorbância correspondente lida no espectrofotômetro.

---

---

## APÊNDICE B

---

---

### DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL PARA BIORREMOÇÃO DE CROMO (III)

**Tabela A.2:** Valores reais e codificados das variáveis analisadas do DCC para Cr (III).

Variáveis	Níveis				
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
pH	2,32	3,0	4,0	5,0	5,68
CT	215,91	250,0	300,0	350,0	384,09
ML	20	30	40	50	60

$\alpha$  de rotabilidade = 1,68179

**Tabela A.3:** Matriz do DCC para o Cr (III).

Experimento	Variável		
	pH	CT	ML
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	- $\alpha$	0	0
10	+ $\alpha$	0	0
11	0	- $\alpha$	0
12	0	+ $\alpha$	0
13	0	0	- $\alpha$
14	0	0	+ $\alpha$
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0