



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



USO DE BIOFILTROS PARA REMOÇÃO DE CROMO (VI)

DANIELA MARTINS ARAUJO LELES

UBERLÂNDIA-MG

2010



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



USO DE BIOFILTROS PARA REMOÇÃO DE CROMO (VI)

Nome do Autor: Daniela Martins Araujo Leles.

Orientadoras: Dra. Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dra. Miriam Maria de Resende (UFU)

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

Uberlândia – MG

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

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

L539u

Leles, Daniela Martins Araujo, 1983-

Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI) [manuscrito] / Daniela Martins Araujo Leles. - 2010.
118 f. : il.

Orientadores: Vicelma Luiz Cardoso, Miriam Maria de Resende.

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

1. Engenharia ambiental - Teses. I. Cardoso, Vicelma Luiz. II. Resende, Miriam Maria de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 628

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 27 DE AGOSTO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Vicelma Luís Cardoso
(Orientadora - PPG-EQ/UFU)

Prof^ª. Dr^ª. Miriam Maria de Resende
(Co-Orientadora PPG-EQ/UFU)

Prof^ª. Dr^ª. Lucienne Lobato Romanielo
(PPGEQ/UFU)

Prof^ª. Dr^ª. Iracema de Oliveira Moraes
(PROBIOM TECNOLOGIA - Diretora Presidente)

Prof^ª. Dr^ª. Nívia Maria Melo Coelho
(IQUFU)

Dedico esta dissertação aos meus pais Alberto e Marta, indispensáveis em minha vida. E ao meu avô Expedito que mesmo no céu se faz presente em cada momento.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível:

As professoras Vicelma Luiz Cardoso e Miriam Maria de Resende, orientadoras desta dissertação, por todo o conhecimento transferido, pela sabedoria e empenho.

À professora Lucienne Lobato Romanielo, pelo apoio, prestatividade e auxílio.

A professora Iracema de Oliveira Moraes e à professora Nivia Maria Coelho pelas relevantes sugestões e correções.

Aos demais professores e funcionários da FEQUI/UFU, pela contribuição no meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições.

Aos meus pais Alberto e Marta, meus heróis, meu tudo, sou muito grata por todo apoio, carinho e esforço para o meu engrandecimento como pessoa.

Ao meus irmãos Daniel e Danilo, aos meus avós e familiares que muito me apoiaram e incentivaram nesta caminhada.

Ao meu noivo Daniel por todo amor e companheirismo.

A todos os amigos que conquistei nesse caminho, que já deixam saudades.

Aos meus queridos alunos de graduação Diego, Laiane, Marcelo Tiago e Mariana pela imensa contribuição na execução da parte experimental do projeto.

À CAPES pela oportunidade a mim concedida de fazer parte do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e pelo apoio financeiro, sem o qual este projeto não poderia ser realizado.

Agradeço, por fim, a Deus, que me concedeu o privilégio de nascer em uma família tão especial e de conhecer pessoas tão especiais.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	v
Lista de símbolos.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Metais Pesados.....	5
2.2. Cromo.....	6
2.2.1. Informações gerais sobre o cromo.....	7
2.3. Curtumes.....	9
2.3.1. Processo da produção de couros.....	9
2.3.2. Aspectos e impactos ambientais.....	11
2.4. Métodos de tratamento para a remoção de cromo.....	11
2.4.1. Troca iônica.....	12
2.4.2. Precipitação química.....	12
2.4.3. Eletrocoagulação.....	13
2.4.4. Biossorção.....	14
2.4.5. Redução biológica (Biorredução).....	15
2.5. Fundamentos da adsorção aplicado ao processo de biossorção	21
2.6. Filtros Biológicos.....	27
2.6.1. Filtros anaeróbios.....	29
2.6.2. Biofiltro Aerado Submerso.....	30
2.7. Aplicação do Biofiltro Aerado Submerso como Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios.....	32
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	34

3.1. Fontes dos Micro-organismos Empregados.....	34
3.2. Isolamento e aclimação dos micro-organismos.....	34
3.3. Fonte de Cr (VI).....	35
3.4. Montagem experimental dos biofiltros.....	35
3.5. Material Suporte.....	37
3.6. Preparação do inóculo para os reatores.....	38
3.7. Planejamento de experimentos.....	39
3.7.1. Planejamento.....	39
3.8. Estudo Hidrodinâmico - Distribuição de tempos de residência (DTR): Caracterização da unidade experimental.....	41
3.8.1. Injeção do traçador e procedimento experimental.....	42
3.8.2. Cálculo do tempo de residência médio.....	42
3.8.3. Cálculo da variância.....	43
3.8.4. Cálculo do coeficiente de dispersão axial.....	44
3.9. Cinética.....	44
3.9.1. Construção das Curvas de ruptura.....	45
3.9.2. Curvas cinéticas de retenção de Cromo.....	45
3.9.3. Curvas cinéticas da regeneração dos leitos.....	46
3.10. Procedimentos analíticos.....	46
3.10.1. Cromo Hexavalente.....	46
3.10.2. Cromo Total.....	46
3.10.3. Carbono Orgânico Total (COT).....	46
3.10.4. Análise de sólidos voláteis.....	46
3.10.5. Curva de Calibração.....	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Adaptação e Aclimação dos Micro-organismos.....	48
4.2. Planejamento Experimental.....	50
4.2.1. Biorredução de Cr (VI).....	52
4.2.2. Remoção de COT.....	56
4.2.3. Análise de forma conjunta da Biorredução de Cr (VI) e da Remoção de COT.....	62
4.3. Distribuições tempos de Residência.....	63

4.4. Cinética.....	65
4.4.1. Concentração Cromo, Carbono Orgânico Total (COT) e Sólidos Solúveis Voláteis (SSV) em função do tempo.....	65
4.4.1.1. Caso 1: Concentração inicial de alimentação de 120 mg/L de Cr (VI).....	65
4.4.1.2. Caso 2: Concentração inicial de alimentação de 150 mg/L de Cr (VI).....	68
4.4.1.3. Caso 3: Concentração inicial de alimentação de 180 mg/L de Cr (VI).....	72
4.4.2. Curvas de Ruptura.....	76
4.4.2.1. Caso 1: Concentração inicial de alimentação de 120 mg/L de Cr (VI).....	76
4.4.2.2. Caso 2: Concentração inicial de alimentação de 150 mg/L de Cr (VI).....	78
4.4.2.3. Caso 3: Concentração inicial de alimentação de 180 mg/L de Cr (VI).....	80
4.4.3. Curvas Cinéticas de remoção de Cromo.....	82
4.4.4. Estudo da Regeneração dentro dos Biofiltros.....	87
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxos básicos principais de um curtume (Fonte: IPPC, Fevereiro 2003)	11
Figura 2.2 – Esquema da toxicidade e mutação do Cr (VI). Nos redutores intracelulares do Cr (VI) naturalmente disponíveis é frequentemente obrigatório um redutor de elétron o qual gera Cr (V) e uma grande quantidade de espécies de oxigênio reativo (ROS) que causa os efeitos deletérios do Cr (VI) (modificado a partir de VICENT (1994) apud CHEUNG e GU 2007)	19
Figura 2.3 – Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007).	21
Figura 2.4 – Curva de Ruptura para o Leito Fixo (Cout/Co) x t) – GENKOPLIS (1993)	24
Figura 2.5 – Cinética da adsorção de gasolina em sabugo de milho para uma rotação de 400 rpm (SANTOS et al 2003).	27
Figura 2.6 – Esquema de um filtro biológico (Fonte: GONÇALVES et al (2001))	28
Figura 3.1 – Instalação Experimental	36
Figura 3.2 – Montagem Experimental apresentando os pontos de coleta no sistema	37
Figura 3.3 – Recheio dos reatores aeróbio e anaeróbio respectivamente.	38
Figura 4.1 – Dados dos SVS na adaptação ao meio e na aclimação das culturas ao Cr (VI).	48
Figura 4.2 – Experimentos realizados para a aclimação das culturas ao Cr (VI).	49
Figura 4.3 – Recheio com micro-organismos.	50
Figura 4.4 – Foto ilustrativa do experimento 4, após 96 horas	51
Figura 4.5 – Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).	53
Figura 4.6 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).	54
Figura 4.7 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. cloreto de amônio.	55
Figura 4.8 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. Cr (VI).	55
Figura 4.9 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de	56

Cr (VI) em função da conc. cloreto de amônio e da conc. Cr (VI).

Figura 4.10 – Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT. **58**

Figura 4.11 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT. **59**

Figura 4.12 – Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. cloreto de amônio e da conc. acetato de sódio. **59**

Figura 4.13 – Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. acetato de sódio e da conc. de Cr (VI). **60**

Figura 4.14 – Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. de cloreto de amônio e da conc. de Cr (VI). **60**

Figura 4.15 – Distribuição cumulativa adimensional: os pontos representam os dados experimentais e a linha o modelo sigmóide ajustado para cálculo de $E(\Theta)$. **63**

Figura 4.16 – Curva de distribuição tempo de residência $E(\Theta)$ para o conjunto de biofiltros operando em série. **64**

Figura 4.17 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L) **66**

Figura 4.18 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L) **67**

Figura 4.19 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 150 mg/L). **69**

Figura 4.20 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 150 mg/L) **70**

Figura 4.21 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 180 mg/L). **73**

Figura 4.22 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 180 mg/L) **74**

Figura 4.23 – Curvas de Ruptura de Cromo VI dos Leitos Anaeróbio e Aeróbio.	77
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 120 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.24 – Curva de Ruptura de Cromo Total para os leitos anaeróbio e aeróbio.	78
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 120 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.25 – Curvas de ruptura de Cromo VI nos leitos anaeróbio e aeróbio.	79
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 150 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.26 – Curvas de ruptura de Cromo Total nos leitos anaeróbio e aeróbio.	80
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 150 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.27- Curvas de ruptura de Cromo VI nos leitos anaeróbio e aeróbio.	81
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 180 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.28- Curvas de ruptura de Cromo Total nos leitos anaeróbio e aeróbio.	81
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 180 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.	
Figura 4.29- Curva Cinética de remoção de Cromo (VI), no leito anaeróbio, para C_o =120mg/L	82
Figura 4.30- Curva Cinética de retenção de Cromo (VI), no leito anaeróbio, para C_o =150mg/L.	83
Figura 4.31- Curva Cinética de retenção de Cromo Total no leito anaeróbio, para C_o =150mg/L.	84
Figura 4.32 - Curva Cinética de retenção de Cromo (VI) no leito anaeróbio, para C_o =180mg/L.	85
Figura 4.33 - Curva Cinética de retenção de Cromo Total no leito anaeróbio, para C_o =180mg/L.	86
Figuras 4.34 – Concentração de Cromo (VI) e de cromo total na saída o reator anaeróbio e aeróbio, após a cinética de remoção de cromo 150 mg/L	87

Figuras 4.35– Concentração de Cromo (VI) e de cromo total na saída o reator anaeróbio **88**
e aeróbio, após a cinética de remoção de cromo 180 mg/L

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1- Valores de adsorção de Cr (VI) em diferentes adsorventes.	23
Tabela 3.1- Composição do meio de cultura	34
Tabela 3.2- Dimensões das Partículas utilizadas nos biofiltros	38
Tabela 3.3- Matriz do planejamento experimental	41
Tabela 4.1- Variáveis utilizadas no DCC e suas respostas.	51
Tabela 4.2- Regressão múltipla para redução de Cr (VI)	52
Tabela 4.3- Regressão múltipla apenas com variáveis significativas para redução de Cr (VI)	52
Tabela 4.4- Regressão múltipla para a resposta remoção de COT	57
Tabela 4.5- Regressão múltipla apenas com variáveis significativas para remoção de COT	57
Tabela 4.6- Valores estimados para os parâmetros tempos médios de residência, variância, Peclet e coeficiente de dispersão axial.	64
Tabela 4.7- Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L)	68
Tabela 4.8- Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 150 mg/L)	71
Tabela 4.9- Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 180 mg/L)	75
Tabela 4.10 - Parâmetros do Modelo de Michaelis-Menten para concentração inicial de 150mg/L	83
Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo cinético de Llargergren para concentração inicial de Cr (VI) de 150mg/L.	84
Tabela 4.12 - Parâmetros do modelo de Michaelis-Menten para concentração inicial de Cr de 180mg/L.	85
Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo cinético de Llargergren para concentração inicial de Cr de 180mg/L.	86
Tabela 4.14 - Desvio Relativo Médio obtido pelos modelos nas cinéticas de retenção de Cromo estudadas.	87

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>USEPA</i>	United States Environmental Protection Agency
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>CETESB</i>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<i>COT</i>	Carbono Orgânico Total
<i>SS</i>	Sólidos Suspensos
<i>ATP</i>	Adenosina Trifosfato
<i>DNA</i>	Ácido Desoxirribonucléico
<i>AMCOA</i>	Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca-SP
<i>DMAE</i>	Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia/MG
<i>SVS</i>	Sólidos Voláteis em Suspensão
<i>DCC</i>	Delineamento Composto Central

Símbolos Numéricos

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

RESUMO

Este trabalho estudou a redução biológica de Cr (VI) e remoção de cromo total em filtro anaeróbio seguido por um biofiltro submerso com aeração intermitente, utilizando cultura mista de micro-organismos. Para o trabalho foram obtidas duas culturas mistas, uma do lodo da AMCOA (Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca/SP) e outra do DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia/MG). Nos testes preliminares da adaptação das culturas mistas ao cromo hexavalente, ambas se mostraram promissoras. Posteriormente, foi realizado um delineamento composto central (DCC) com três variáveis e utilizando as seguintes concentrações: acetato de sódio (0,6 a 11,412 g/L), cloreto de amônio (0,06 a 1,141 g/L) e cromo (VI) (2,34 a 137,35 mg/L). O DCC avaliou a biorredução de Cr (VI) e a remoção de COT (Carbono Orgânico Total). Para a resposta, biorredução de cromo (VI), obteve-se (85,23% de redução para concentração inicial de cromo VI de 137,35 mg/L) e verificou-se que menores concentrações de acetato de sódio (0 a 6 g/L) e maiores de cloreto de amônio (0,5 a 1 g/L) favorecem a redução de Cromo (VI), sendo a concentração inicial de Cr (VI), a variável de maior efeito na resposta. Para a resposta remoção de COT, a faixa de concentração que maximiza a resposta foi: acetato de sódio de 4 a 8 g/L, cloreto de amônio maior que 0,8 g/L e concentração de cromo (VI) entre 60 e 100 mg/L. O cloreto de amônio foi a variável de maior efeito sobre a remoção de COT. A partir do DCC selecionaram-se as seguintes concentrações para o estudo da cinética: 6 g/L de acetato de sódio e 1 g/L de cloreto de amônio e concentrações iniciais de cromo (VI) de 120, 150 e 180 mg/L. Os resultados mostraram que para a cinética com concentração de 120 mg/L de cromo (VI), após 168 horas, de operação nos reatores, não houve a saturação dos mesmos e que a remoção de cromo ((VI) e total) foram de 100% e de COT foi de 87,5%. Na cinética com 150 mg/L de cromo (VI), dentro do tempo de operação estudado, a saída de cromo ((VI) e o total) no reator aeróbio ocorreu após 166 horas de operação e a saturação do reator anaeróbio ocorreu após 150 horas, e no reator aeróbio não ocorreu saturação. Na cinética com 180 mg/L, houve saturação dos dois reatores, no anaeróbio após 190 horas de operação e no aeróbio após 225 horas. Nas cinéticas com 150 e 180 mg/L de Cromo (VI) inicial, os resultados mostraram que houve morte celular com lise de células, devido a redução da concentração de biomassa e aumento do COT. Para as concentrações iniciais de 150 e 180 mg/L, os modelos de Michaelis-Menten e Llargergren descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, para a retenção de Cromo ((VI) e total), também foi observado ruptura dos leitos. Após cada cinética, inclusive nas que ocorre a saturação do reator em relação ao cromo, a concentração de micro-organismos voltava a valores próximos dos iniciais, mostrando que a biomassa voltava a crescer dentro dos reatores. Após as cinéticas com 150 e 180 mg/L de cromo (VI), o tempo necessário para que a saída de cromo voltasse aos valores iniciais (zero) foi de 108 horas. A utilização de cultura mista em biofiltros anaeróbio seguido de outro aeróbio submerso com aeração intermitente mostrou-se promissor para a remoção de cromo.

Palavras-chave: redução de cromo (VI), remoção de cromo, biofiltros anaeróbios e aeróbios, cultura mista, efluente contaminado com cromo.

ABSTRACT

This work studied the biological reduction of Cr (VI) and total chromium removal in anaerobic filter followed by a submerged biofilter with intermittent aeration, using mixed culture of microorganisms. For the work were obtained two mixed cultures, one of the sludge of AMCOA (Association of Manufacturers of Leather and Related from the Industrial District of Franca/SP) and another of DMAE (Municipal Department of Water and Sewer from the city of Uberlândia/MG).

In preliminary tests of the adaptation of mixed culture to hexavalent chromium, both shown promise. After, was made a central composite design (CCD) with three variables and using the following concentrations: sodium acetate (0,6 to 11,412 g/L), ammonium chloride (0,06 to 1,141 g/L) and chromium (VI) (2,34 to 137,35 mg/L). The CCD evaluated the bioreduction of Cr (VI) and removal of TOC (Total Organic Carbon). For the answer bioreduction of chromium (VI), it was obtained (85,23% of reduction to the initial concentration of chromium (VI) from 137,35 mg/L) and it was verified that lower concentrations of sodium acetate (0 to 6 g/L) and higher ones of ammonium chloride (0,5 to 1 g/L) favors the reduction of chromium six, being the initial concentration of chromium six the variable of major effect in the response. For the response removal of TOC, the concentration range that maximizes the response was: sodium acetate from 4 to 8 g/L, ammonium chloride higher than 0,8 g/L and concentration of chromium six between 60 and 100 mg/L.

The ammonium chloride was the variable of greater effect on the removal of TOC. From CCD were selected the following concentrations to the study of kinetics: 6 g/L of sodium acetate and 1 g/L of ammonium chloride and initial concentrations of chromium six from 120, 150 and 180 mg/L. The results showed to the kinetics with concentration of 120 mg/L of chromium six, after 168 hours of operation in the reactors, there isn't the saturation of the same and the removal of chromium six and total was the 100% and the TOC was the 87,5%. In the kinetics with 150 mg/L of chromium six, within the operating time studied, the output of chromium (six and total) in the aerobic reactor occurred after 166 hours of operation and the saturation of anaerobic reactor occurred after 150 hours, and in aerobic reactor didn't occurred saturation.. In kinetics with 180 mg/L, there was saturation of two reactors, in the anaerobic after 190 hours of operation and in the aerobic after 225 hours.

In the kinetics with 150 and 180 mg/L of Chromium six initial, the results showed there was cell death with lise of cells, due to reduction of biomass concentration and increase of TOC. For the initial concentrations of 150 and 180 mg/L, the models of Michaelis-Menten and Largergrén described well the experimental datas, for the retention of Chromium ((VI) and total), also was observed breach of beds. After each kinetics, including those that occurs the saturation of reactor concerning to the chromium, the concentration of microorganisms came back to values near of initials ones, showing that the biomass came back to grow inside the reactors. After the kinetics with 150 and 180 mg/L of chromium six, the necessary time for the output of chromium come back to the initial values (zero) was 108 hours. The use of mixed culture in anaerobic biofilters followed by another one submerged aerobic with intermittent aeration showed be promising to the removal of chromium.

Keywords: Reduction of chromium six, removal of chromium, anaerobic and aerobic biofilters, mixed culture, wastewater contaminated with chromium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente um dos maiores responsáveis pela degradação ambiental é a poluição química gerada pelas indústrias. Esta poluição gera consequências catastróficas, e percebe-se certa negligência das indústrias em relação a essa problemática. Nesse contexto, o desenvolvimento industrial passa a ser um dos principais responsáveis pela poluição ambiental. Assim, as pesquisas atuais no ramo da engenharia ambiental objetivam a minimização de impactos ambientais indesejados e o desenvolvimento de tecnologias ambientais eficazes e com custos acessíveis.

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. Um dos efeitos mais sérios da contaminação ambiental por metais pesados é a bioacumulação dos poluentes pelos organismos vivos. Animais e plantas podem concentrar os compostos em níveis milhares de vezes maiores que os presentes no ambiente (http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/poluicao_industrial.htm acesso em 07/03/2010).

O cromo é um metal empregado em vários setores, por exemplo em siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias têxteis, de galvanoplastia e tintas, curtumes, usinas nucleares, preservação de madeira, dentre outros. Em especial, ele apresenta-se em grandes proporções nos efluentes de curtume. No processo de curtimento do couro, os sais de cromo são responsáveis pelo entrelaçamento das fibras de proteína da pele animal viva transformando-a em um produto de alta durabilidade e não sujeito à deterioração. Como esta etapa é fundamental na produção de couros, grandes quantidades destes sais são usadas e conseqüentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final.

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

Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr (III) à Cr (VI), acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Reações químicas que convertem o Cr (III) a Cr (VI) e vice-versa

poderão ocorrer naturalmente no meio, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração (FEAM, 1995). Assim, deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr (III), que mesmo não sendo tão nocivos, podem causar efeitos maléficos quando em elevadas concentrações.

O perfil típico dos curtumes brasileiros, com tecnologias de processamento não muito viáveis, e sem recursos para grandes investimentos na área de depuração de efluentes, mostra que a tecnologia de tratamento convencional não é plenamente aplicável à nossa realidade. Isto ocorre devido ao custo elevado de implantação, operação, elevada quantidade de lodo gerado, elevado consumo de energia e elevado índice de mecanização (elevado custo de manutenção), havendo, portanto, a imperiosa necessidade de se desenvolver tecnologias simplificadas, ainda pouco abordadas, em nível nacional e internacional (YENDO, 2003).

O Brasil é um dos cinco maiores produtores e exportador de peles bovinas do mundo, vendido principalmente na Ásia e Europa. Vale ressaltar que, entre 2004 e 2005, o Brasil passou a ocupar o primeiro lugar em produção de couro no mundo, superando os Estados Unidos. A produção nacional no ano de 2004 alcançou os 37 milhões de couros bovinos, sendo 70% desse montante destinado ao mercado externo (cerca de 26,4 milhões). Minas Gerais concentra mais de 15% das empresas de curtume e beneficiamento, que produzem 10% do total nacional. O estado é responsável por 5% das exportações brasileiras de couro (<http://www.abicalcados.com.br/index.php?page=noticias&id=345> acesso em 10/08/09).

No Brasil existe cerca de 800 empresas de produção e processamento de couro. O complexo industrial emprega cerca de 50 mil pessoas, movimenta um PIB estimado em US\$ 3,5 bilhões, exportou US\$ 1,16 bi em 2009, contribuindo em 7% para o saldo da balança comercial brasileira. Já a cadeia produtiva do couro que abrange os setores de curtumes, calçados, componentes, máquinas e equipamentos para calçados e couros, artefatos e artigos de viagem em couro, reúne 10 mil indústrias, gera mais de 500 mil pessoas e movimenta receita superior a US\$ 21 bilhões de dólares por ano. (<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=35464> acesso em 21/6/2010).

As exportações brasileiras de couros somaram US\$ 714 milhões no acumulado dos cinco meses deste ano, registrando aumento de 79% em relação ao período de janeiro a maio de 2009. O cálculo é do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), com base nos dados da Secretaria de Comércio Exterior, do Ministério da Indústria, Desenvolvimento e Comércio Exterior. (<http://www.monitormercantil.com.br/mostranoticia.php?id=80565> acesso em 21/6/2010).)

Diante do elevado número de curtumes há a necessidade de monitorar a concentração de cromo, comparando-a com aquelas observadas naturalmente para gerenciar as decisões acerca das necessidades de tratamentos e evitar assim a contaminação ambiental. Algumas indústrias tratam o efluente rico em Cr utilizando plantas de tratamento biológico, aeróbias ou anaeróbias convencionais. Embora, a concentração de cromo diminui durante estes tratamentos, ainda permanece em níveis tóxicos para a flora e fauna. Resíduos com baixas concentrações de Cr (VI) são usualmente tratados com resinas de troca iônica, mas o alto custo das resinas limita seu uso (KRATOCHVIL et al., 1998).

Segundo FORESTI (1990), após a crise energética do início dos anos 70, os processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias emergiram como principal alternativa em potencial como substituto dos sistemas aeróbios, usados para reduzir o teor de matéria orgânica.

Os processos anaeróbios são duplamente economizadores de energia elétrica: em primeiro lugar, porque não existem equipamentos de aeração artificial como nos processos aeróbios e os equipamentos mecânicos complementares são em pequeno número e pouco utilizados. Em segundo lugar, a produção de biogás pode ser eventualmente aproveitada na indústria, se estudos de viabilidade técnica e econômica forem bem conduzidos.

Observa-se uma tendência de combinação desses processos, de modo que o sistema anaeróbio atue como pré-tratamento, recebendo, assim, o aporte de uma carga poluidora mais elevada. Tendo sido removida uma parte da carga poluidora no pré-tratamento anaeróbio, é necessário um sistema de pós-tratamento aeróbio, a fim de que o sistema como um todo possa atingir os níveis requeridos do ponto de vista ambiental e legal (FERRARI Jr, 1996). Além disso, esse sistema aeróbio apresentará menores requisitos energéticos que um sistema semelhante nas mesmas condições, uma vez que haverá remoção prévia de parte da carga poluidora por um sistema anaeróbio.

O uso de populações bacterianas resistentes ao cromo provê certa vantagem e assegura durabilidade sob várias condições operacionais (CHEN e HAO, 1998; SHAKOORI et al., 2000; ARUNDHATI e PAUL, 2004). DERMOU et al. (2005) obteve 100 % de redução de Cr (VI) em uma concentração inicial de 30 mg/L de cromo hexavalente, utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo, o que indica que a remoção biológica de cromo hexavalente de efluentes aquosos industriais é uma técnica possível, econômica e eficiente.

Assim, por ser a indústria de couro ambientalmente importante como consumidora de recursos e uma grande produtora de poluentes e aliadas às vantagens oferecidas pelos processos com pré-tratamento anaeróbio e pós-tratamento aeróbio, a fim de que o sistema

como um todo possa atingir os níveis requeridos do ponto de vista ambiental e legal, em conjunto com a necessidade constante de realização de atividades mitigadoras da poluição ambiental, este trabalho se propôs a estudar a redução biológica de Cr (VI) em filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado submerso via utilização de cultura mista de micro-organismos, originária de lodo.

Os objetivos específicos deste estudo foram: adaptar espécies de bactérias dominantes da cultura mista ao cromo (VI). Otimizar a resposta biorredução de cromo hexavalente e remoção de COT em relação às variáveis operacionais: concentração de cromo residual, concentração de acetato de sódio e concentração de cloreto de amônio, empregando a técnica de superfície de resposta. Estudar a hidrodinâmica para avaliar o comportamento do escoamento no interior dos biofiltros. Estudar a cinética do processo em relação a concentração de Cr (VI), cromo total, remoção de COT e concentração da biomassa.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Metais Pesados

Entres os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos (são denominados oligoelementos, ou micronutrientes). Alguns metais essenciais aos organismos são o ferro, cobre, zinco, cobalto manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, os quais participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro da hemoglobina humana ou o vanádio do sangue das ascídias). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir. A toxicidade de cada metal varia de acordo com a espécie. Existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li (http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/poluicao_industrial.htm acesso em 07/03/2010).

A principal característica dos elementos metálicos é a tendência em acumular no ecossistema pela sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos nos solos e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (HAYASHI, 2001).

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogénéticos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo (NEVES, 1980 apud AGUIAR e NOVAES, 2002).

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (RUPP, 1996 apud AGUIAR e NOVAES, 2002).

2.2 – Cromo

O cromo é um metal pesado obtido do minério cromita, de coloração cinza semelhante ao aço de densidade aproximada de $7,2 \text{ g/cm}^3$, e é muito resistente à corrosão. (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo> acessado em 26/02/2010).

O cromo pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, sendo os números de oxidação possíveis: -2 a 6. No entanto apenas Cr (III) e Cr (VI) são formas estáveis na natureza (DERMOU et al., 2007). O Cr (VI) existe tipicamente em uma dessas duas formas: cromato (CrO_4) e dicromato (Cr_2O_7), dependendo do pH da solução (SHEN e WANG, 1994).

A descarga de Cr (VI) em águas é regulada abaixo de 0,05 mg/L pela USEPA e a União Européia, EC. (1998), enquanto Cr total, incluindo Cr (III), Cr (VI) e suas outras formas, é regulada inferior a 2mg/L (BARAL e ENGELKEN, 2002). No Brasil, segundo a resolução nº397 CONAMA (2008), os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios é 0,1 mg/L e 1 mg/L, respectivamente.

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais, e tem-se tornado um sério problema de saúde. Indústrias de galvanoplastia, curtumes e processos industriais usando catalisador descarregam enormes quantidades de cromo todos os anos pelo mundo. Os efluentes destas indústrias contêm Cr (VI) e Cr (III) em concentrações variando de décimos a centenas de miligramas por Litro. Enquanto Cr (VI) é altamente tóxico e conhecido ser carcinogênico e mutagênico para organismos vivos COSTA (2003), Cr (III) é geralmente tóxico somente para plantas a concentrações muito altas e é menos tóxico ou não tóxico aos animais (ANDERSON, 1997). O Cr (III) é 100 vezes menos tóxico que o Cr (VI) (BARRERA e URBINA, 2007) e 1000 vezes menos mutagênico (BARRERA e URBINA, 2007). Em contraste com o Cr (VI) o Cr (III) é muito menos ativo nas células vivas, devido a sua baixa adsorção (COSTA, 2003).

O cromo hexavalente em seu pH fisiológico assemelha-se a oxianions, tais como sulfatos e fosfatos, que são utilizados em vários processos bioquímicos dos seres humanos. As células dos indivíduos necessitando de sulfato e fosfato possui sistema para transporte desses nutrientes, mas este sistema não sabe distinguir o cromo dos demais nutrientes captando esse para o interior da célula. Em contraste o cromo trivalente não se assemelha a nenhum nutriente, assim não atinge o interior das células. Isto explica porque o cromo trivalente é muito menos tóxico do que o hexavalente. Todo Cr (VI) ao entrar no sistema será convertido para Cr (III), se isto ocorrer fora das células, as consequências toxicológicas são insignificantes, mas se ocorrer dentro das células os efeitos são graves, chegando até a morte celular (COSTA, 2003).

Estudos demonstram que no ambiente ácido do estômago, cromo hexavalente pode reduzir para a forma trivalente. Se essa redução ocorre, então a absorção e os efeitos da forma hexavalente seriam semelhantes aos efeitos da forma trivalente. COSTA (2002) em estudos com animais, com altas e baixas doses de cromo, mediu níveis de cromo nos tecidos, e em todos os casos o nível de cromo hexavalente era maior quando comparado com a forma trivalente. Além disso, o cromo acumulou em uma variedade de órgãos, incluindo fígado, rim e cérebro, e isto indica presença de resíduos de cromo hexavalente, que é cancerígena e pode atingir uma variedade de órgãos após a ingestão.

Em princípio, se considera o cromo (em seu estado de oxidação +3) um elemento químico essencial, ainda que não se conheça com exatidão suas funções. Parece participar do metabolismo dos lipídios e dos hidratos de carbono, assim como em outras funções biológicas. Tem-se observado que alguns dos complexos do cromo parecem participar da potencialização da ação da insulina, sendo, por isso, denominado de "fator de tolerância à glicose", devido à relação com a atuação da insulina. A ausência de cromo provoca intolerância à glicose e, como consequência, o aparecimento de diversos distúrbios. Até hoje não foi encontrada nenhuma metaloproteína com atividade biológica que contenha cromo, por isso ainda não se pode explicar como atua. Sua carência nos seres humanos pode causar ansiedade, fadiga e problemas de crescimento. Em contraposição, seu excesso (em nível de nutriente) pode causar dermatites, úlcera, problemas renais e hepáticos (ANDERSON, 1997). Por outro lado, os compostos de cromo no estado de oxidação +6 são muito oxidantes e são cancerígenos.

2.2.1 – Informações gerais sobre o cromo

Conforme <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo> acessado em 26/02/2010, o cromo é empregado principalmente em metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante.

- Em ligas metálicas: o aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 8% de cromo.
- Em processos de cromagem: depósito sobre uma peça de uma capa protetora de cromo através da eletrodeposição. Também é utilizado na produção de alumínio anodizado.
- Seus cromatos e óxidos são empregados em corantes e pinturas. Em geral, seus sais são empregados, devido às suas cores variadas, como mordentes (substância agregada ao tingimento com a função específica de manter a durabilidade da cor, resistindo mais às lavagens e exposição ao sol. Pode ser vegetal como o tanino ou mineral como o alúmen).
- O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é um reativo químico usado para a limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas.
- Muito comum o uso do cromo e de alguns de seus óxidos como catalisadores, por exemplo, na síntese do amoníaco (NH_3).
- O mineral cromita (Cr_2O_3FeO) é empregado em moldes para a fabricação de ladrilhos, geralmente materiais refratários. Entretanto, uma grande parte de cromita é empregada para obter o cromo ou em ligas metálicas.
- Na etapa de curtimento do couro é comum empregar o denominado "curtido ao cromo", sendo este o produto de maior consumo na curtição de couros e peles, consistindo principalmente no hidroxissulfato de cromo(III) $CrOHOSO_4$.
- Na preservação da madeira, com o intuito de aumentar a durabilidade da mesma em processos industriais, costuma-se utilizar substâncias químicas que se fixam à madeira, protegendo-a. Entre estas substâncias, a usada para proteger a madeira é o óxido de crômio(VI) (CrO_3).
- O Corindon (mineral à base de óxido de alumínio) pode se transformar em rubi a partir da substituição de alguns íons de alumínio por íons de cromo. O rubi pode ser empregado como, por exemplo, em lasers.
- O dióxido de cromo (CrO_2) é usado para a produção de cintas magnéticas empregadas em fitas cassetes, produzindo melhores resultados que aquelas com óxido de ferro (Fe_2O_3) devido a sua maior coercitividade (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo> acessado em 26/02/2010).

2.3 – Curtumes

2.3.1 – Processo da produção de couros

De forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por *ribeira*, *curtimento* e *acabamento*. Na sequência, tem-se uma descrição geral das principais etapas do processo como um todo (CETESB, 2005).

Conservação e Armazenamento das peles: tem a finalidade de evitar que as peles degradem-se por ação de micro-organismos, para que seu processamento seja eficiente e se obtenha couros de boa qualidade. A conservação se baseia na desidratação das peles, impossibilitando assim o desenvolvimento de bactérias e a ação enzimática. Um dos agentes mais utilizados para a conservação das peles é o sal, que quando usado em condições e quantidades adequadas, mantém a pele em boas condições por um ou mais anos. Em geral, esta conservação é realizada empilhando-se as peles, intercalando-se camadas de sal entre elas.

Ribeira: Esta macro-etapa tem por finalidades a limpeza e a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais (os couros), bem como preparar sua matriz de fibras colagênicas (estrutura protéica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento.

Curtimento: O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. Pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético.

No *curtimento mineral*, o processo ao cromo ainda é o principal processo de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, em que este se encontra no estado trivalente. No entanto, esforços crescentes para sua substituição são verificados, devido ao seu impacto ambiental potencialmente negativo. Este curtimento pode ser realizado no mesmo banho de píquel ou formulado em banho novo, à parte.

O *curtimento vegetal* (aos taninos, contidos em extratos vegetais) é geralmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Devido ao seu alto custo, os taninos são utilizados o máximo possível - na maioria das vezes, faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, para compensar a parte absorvida pelas peles do lote anterior. Com o aumento do uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, o curtimento vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente.

No *curtimento sintético*, são empregados curtentes, em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos, por exemplo), que proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentam a penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos. Isto propicia, por exemplo, um melhor tingimento posterior. Geralmente, são mais caros, relativamente aos outros curtentes e são mais usados como auxiliares de curtimento.

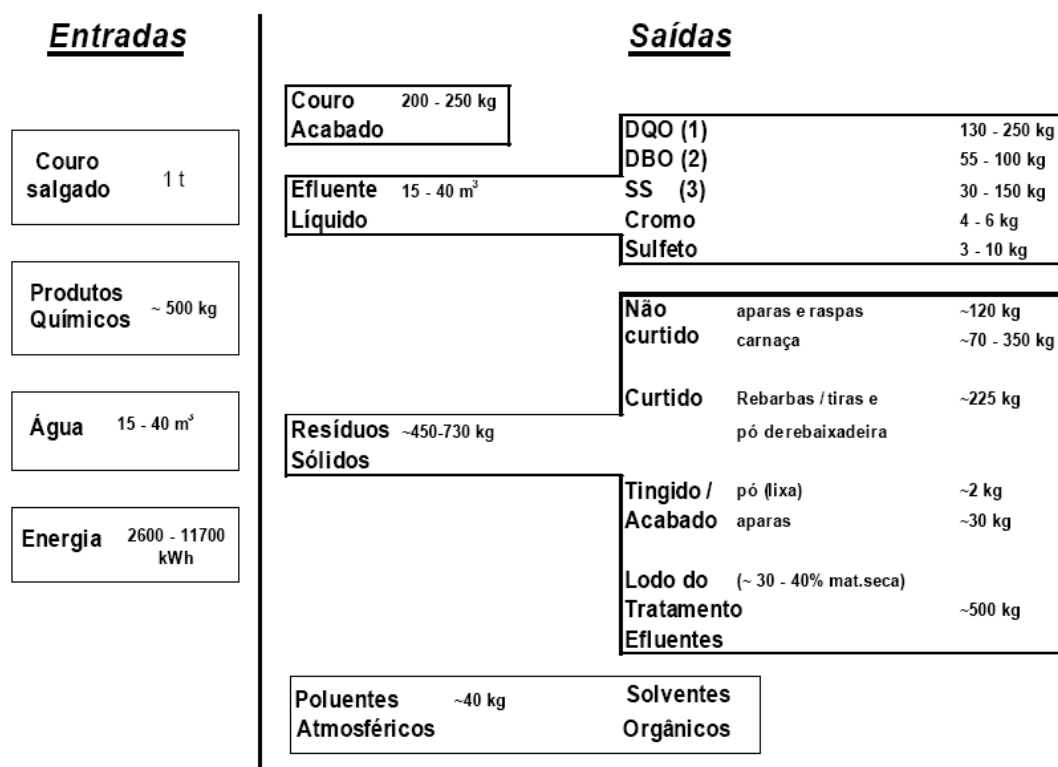
Acabamento: Esta etapa visa complementar o curtimento principal anterior, bem como conferir a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade (CETESB, 2005).

2.3.2 – Aspectos e impactos ambientais

Um dos maiores problemas da indústria de couro está relacionado aos resíduos de cromo, que é tóxico e requer tratamentos especiais para sua remoção, sendo bastante elevada a poluição hídrica causada por estes efluentes. BRAILE e CAVALCANTI (1993) apud YENDO (2003) citam sobre os efeitos de despejos deste tipo de efluente sem tratamento em cursos d'água. Este tipo de despejo possui grande quantidade de material putrescível, como sangue e proteínas, e também materiais tóxicos como sais de cromo, sulfeto de sódio e compostos arsenicais.

A Figura 2.1 apresenta um balanço de massas básico, em quantidades médias, com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado, com curtimento ao cromo, até o produto final (base: uma tonelada de peles salgadas brutas). Nesta figura mostra que o processamento convencional de uma tonelada ou 1.000 kg de peles salgadas gera somente 200 a 250 kg de couros acabados, o que dá um rendimento médio do processo de 22,5 %, nestas bases. Por outro lado, além de outras emissões, o processo gera cerca de 600 kg de resíduos sólidos (podendo chegar até cerca de 1.000 kg), o que denota um

potencial de impacto ambiental significativo da geração de resíduos sólidos na produção de couros.



(1) DQO – demanda química de oxigênio e

(2) DBO – demanda bioquímica de oxigênio: medem a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação ou degradação química e bioquímica, respectivamente, de materiais oxidáveis presentes nos efluentes e portanto, o potencial de desoxigenação de corpos d'água onde forem lançados.

(3) Sólidos suspensos ou em suspensão

Figura 2.1 - Fluxos básicos principais de um curtume

Fonte: IPPC, Fevereiro 2003

2.4 – Métodos de tratamento para a remoção de cromo

A seguir estão listados os principais métodos de tratamento de resíduos contendo cromo.

A tecnologia atual mais comumente usada para o tratamento de metais pesados nos efluentes é a precipitação química. Tratamento químico convencional envolve redução de Cr (VI) a Cr (III) por um agente redutor sobre baixos valores de pH e subseqüentes ajustes do pH da solução a valores próximos ao neutro para precipitar Cr (III) como hidróxidos WANG e SHEN (1997). Porém, este método não é completamente satisfatório por causa da grande quantidade de produtos residuais secundários devido aos vários reagentes usados nos

processos mencionados. Estudos têm sido desenvolvidos utilizando adsorção, biossorção e biorredução enzimática.

2.4.1 – Troca iônica

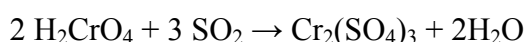
Trata-se de um processo no qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O uso mais difundido deste processo está no abrandamento de águas domésticas, em que os íons de sódio provenientes de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, reduzindo sua dureza. Para a redução dos sólidos totais dissolvidos, tanto resinas trocadoras catiônicas, quanto aniônicas podem ser utilizadas. O efluente inicialmente passa através de um trocador catiônico, no qual os íons positivamente carregados são substituídos por íons hidrogênio. A partir daí, o efluente passa então por um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons hidróxido. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água. Geralmente são colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido na sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção da resina é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuários e então regenerada. As resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com ácidos fortes, como ácido sulfúrico e hidrolórico. Hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (ROCCA, 1993 apud HAYASHI, 2001).

SHI et al. (2009), avaliou o desempenho de três resinas de troca iônica (D301, D314 e D354) para remoção o cromo presente em efluentes industriais. Os resultados experimentais mostram uma alta adsorção das resinas em pH entre 1-5. A capacidade de adsorção pode chegar a 152,52, 120,48 e 156,25 mg/g para as resinas D301, D314 e D354, respectivamente. Os resultados experimentais obtidos para várias concentrações a 27 ± 1 °C mostraram que o padrão de adsorção nas resinas seguiu a isoterma de Langmuir.

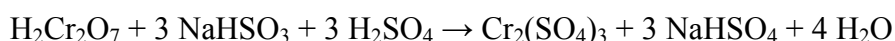
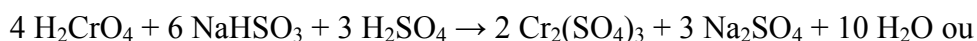
2.4.2 – Precipitação química

A precipitação de metais ocorre pela formação de hidróxidos metálicos, devendo ser verificada a curva de solubilidade dos metais (pH em função da solubilidade). A maior dificuldade é a precipitação concomitante de diversos metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Deve-se observar também se as concentrações mínimas obtidas pelo tratamento, quando a precipitação ocorre em um pH comum a diversos metais, são inferiores aos limites estabelecidos para lançamento nos corpos receptores ou na rede coletora.

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



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



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

2.4.3 – Eletrocoagulação

Consiste na passagem da corrente elétrica pelo efluente em escoamento pela calha eletrolítica, sendo responsável por diversas reações que ocorrem no meio: a oxidação dos compostos; a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos, com a conseqüente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução e a desestabilização das partículas coloidais. A separação das fases sólida (escuma) e líquida

(efluente tratado) ocorre na própria calha. O arraste para a superfície, dos coágulos e flocos formados, devido à adsorção desses ao hidrogênio gerado por eletrólise faz com que a fase tratada seja escoada pela parte inferior da calha. A separação de fases pode ser melhorada por sedimentação posterior, por ocasião da dessorção do hidrogênio (GIORDANO, 1999).

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

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

2.4.4 – Biossorção

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

Biossorção é um processo independente do metabolismo e pode ser executado pelos micro-organismos vivos ou mortos. Esta adsorção é baseada em mecanismos tais como a complexação, troca iônica, coordenação, adsorção, quelação e microprecipitação, os quais podem ser sinergeticamente ou independentemente envolvidos (HU et al. 1996).

A bioadsorção é a primeira etapa do processo de acumulação de metais, envolve a adsorção do metal junto à parede celular e é um processo independente do metabolismo. VOLESKY et al., (1998) definiu o processo de biossorção empregado de duas formas: Bioacumulação, utilizando células vivas, envolvendo ou não o metabolismo das mesmas; Bioadsorção, empregando biomassa morta com remoção passiva, baseada na composição química da célula.

A biossorção tem por fundamento a característica dos metais se ligarem a vários materiais biológicos, tais como algas, leveduras, fungos e bactérias (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997 apud PALLU, 2006). Além dos materiais biológicos ditos anteriormente pode-se utilizar para o processo, resíduos agrícolas, rejeitos de florestas, caseína, polpa de beterraba, resíduos de indústria de suco (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; SENTHILKUMAAR et al., 2000).

Biossorção tem vantagens distintas em relação aos métodos convencionais de tratamentos de íons cromo: o processo não produz lodo químico, portanto, não é poluente, é mais eficiente e fácil de operar. É muito eficiente para a remoção de poluentes provenientes

de soluções muito diluídas. A biossorção muitas vezes emprega biomassa morta isso elimina a necessidade de exigência de nutrientes e pode ser exposto a ambientes de alta toxicidade (TEWARI et al., 2005). O baixo custo deve-se à possibilidade do uso de biomassas naturais abundantes, econômicas, vivas ou inativadas, como algas marinhas ou rejeitos industriais de fermentação, cujas propriedades de superfície capacita-os para adsorver diferentes poluentes de soluções. Os bioadsorventes podem ser regenerados e reusados várias vezes, permitindo o aproveitamento do metal (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; ESPOSITO et al., 2001). Ocorre um grande interesse em materiais biológicos na bioadsorção de íons metálicos para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente, limpa e barata, principalmente para o tratamento de rejeitos líquidos com baixa concentração de metal (SAEED et al., 2005).

O método de biossorção possui um desempenho comparável ao de troca-iônica, atingindo qualidades de efluentes com concentrações baixas de metais ($\mu\text{g/L}$), entretanto ainda necessita de melhor aprimoramento (VOLESKY, 2001).

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

Em biomassas de fungo e alga, foi observado que a mesma quantidade de metal retirado equivalia a quantidades de metais leves liberados no meio ambiente (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

SRINATH et al. (2002) estudaram a biossorção e bioacumulação de Cr (VI) por culturas puras de bactérias resistentes ao cromato. E verificou que ao utilizar células vivas e mortas de *B. coagulans* essa biossorveu 23,8 e 39,9 mg Cr/g respectivamente, enquanto que células vivas e mortas de *Bacillus megaterium* absorveu 15,7 e 30,7 mg Cr/g respectivamente. Assim, a biossorção de células mortas foi maior.

2.4.5 – Redução biológica (Biorredução)

Tratamento Biológico desperta grande interesse por causa do seu baixo impacto no ambiente ao contrário dos tratamentos químicos. Estudos têm mostrado que certas espécies de bactérias são capazes de transformar cromo hexavalente, Cr (VI), na forma trivalente com menor toxicidade e mobilidade, Cr (III) (CAMARGO et al. 2005, PAL e PAUL 2005).

O tratamento biológico é menos dispendioso, baseando-se na ação metabólica de micro-organismos, especialmente bactérias, que estabilizam o material orgânico biodegradável em reatores compactos e com ambiente controlado. No ambiente aeróbio são utilizados equipamentos eletro-mecânicos para fornecimento de oxigênio utilizado pelos micro-organismos, o que não é preciso quando o tratamento ocorre em ambiente anaeróbio.

As bactérias podem proteger elas mesmas de substâncias tóxicas no ambiente pela transformação dos compostos tóxicos por oxidação, redução ou metilação em formas precipitadas menos voláteis e menos tóxicas. A utilização de populações bacterianas resistentes ao cromo provê certa vantagem e assegura durabilidade sob várias condições operacionais. O processo pelo qual os micro-organismos interagem com metais menos tóxicos habilita sua remoção/e recuperação são bioacumulação, biossorção e redução enzimática, (SRINATH et al. 2002). O acúmulo de metal pesado por micro-organismo inclui freqüentemente duas fases. Uma fase inicial rápida envolvendo adsorção química ou troca iônica na superfície celular e por uma subsequente fase lenta envolvendo metabolismo ativo dependente do transporte do metal no interior das células bacterianas. (GADD, 1990).

A biorredução do Cr (VI) é considerada uma nova alternativa de remediação para solos e efluentes contaminados com cromo (VI). Muitas espécies de bactérias podem usar o Cr (VI) como um aceptor de elétrons em seu processo respiratório e transformá-lo em compostos menos solúveis e tóxicos como o Cr (III) (LOVLEY e PHILLIPS, 1994; SHEN et al., 1996; WANG e SHEN, 1997). Estudos mais recentes têm mostrado que certas espécies de bactérias e fungos são capazes de transformar o cromo hexavalente, Cr (VI), na forma trivalente com menor toxicidade e mobilidade, Cr (III) (ALAM, 2004; CAMARGO et al., 2005; PAL e PAUL, 2005; DERMOU et al., 2005, 2007; SHUKLA e RAÍ, 2006 e ELANGO VAN et al, 2009).

Acredita-se que a redução enzimática de Cr (VI) em Cr (III) é um dos mecanismos de defesa empregados pelos micro-organismos que vivem em ambientes contaminados com Cr (VI). A forma reduzida Cr (III) pode precipitar como hidróxido de cromo na faixa de pH neutro (CHIRWA e WANG, 1997). A maioria dos estudos em redução biológica de Cr (VI) foram conduzidas em reatores bateladas (frascos) usando principalmente culturas puras. Por

exemplo, WANG e XIAO (1995) estudaram alguns fatores afetando a redução do cromo hexavalente em culturas puras de bactérias em frascos, WANG e SHEN (1997) estudaram a cinética da redução do Cr (VI) em culturas bacterianas puras. SHAKOORI et al. (2000) isolaram uma bactéria gram-positiva resistente a dicromato de efluentes de curtumes e usaram em reatores bateladas. FEIN et al. (2002) usaram culturas de bactérias puras para estudar a redução de Cr (VI) por bactérias sob condições de ausência de nutrientes. MEGHARAJ et al. (2003) estudaram a redução do cromo hexavalente em frascos, por culturas puras de bactérias isoladas de solos contaminados com resíduos de curtumes.

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

SHEN e WANG (1995) determinaram a redução do Cr (VI) em um sistema de biorreator de crescimento suspenso, com escoamento contínuo em dois estágios. Células de *Escherichia coli* crescendo no primeiro estágio do reator completamente misturado foram bombeadas para o segundo estágio de um reator com escoamento empistonado para reduzir Cr (VI). CHIRWA e WANG (1997) demonstraram o potencial dos biorreatores de filme fixo para a redução do Cr (VI), este foi o primeiro a reportar a redução do Cr (VI) por mecanismos biológicos em um biorreator de biofilme com escoamento contínuo em escala de laboratório, sem a necessidade de reabastecer constantemente células redutoras de Cr (VI).

CHEN e HAO (1998) estudaram a redução do Cr (VI) para Cr (III) por ação de bactérias e verificaram que alguns fatores interferem nessa redução. Esses fatores incluem a concentração de biomassa, a concentração inicial do Cr (VI), temperatura, pH, fonte de carbono, potencial de oxi-redução e a presença de oxiânions e cátions dos metais. Altas concentrações de Cr (VI) são tóxicas para a maioria das bactérias, mas diversas espécies resistentes têm sido identificadas, podendo ser utilizadas para o processo.

A maioria dos estudos anteriores em redução biológica de Cr (VI) foram conduzidos em reatores em escala de bancada, usando condições estéreis e culturas puras de micro-organismos. DERMOU et al. (2005) reportaram a redução biológica de Cr (VI) em uma planta piloto de filtro *trickling* usando cultura mista de micro-organismos, originário de lodo industrial. Verificaram que a operação deste filtro com uma seqüência reator batelada (SBR) com recirculação levou a altas reduções nas taxas de Cr (VI), prometendo assim uma possível solução tecnológica a um problema ambiental sério. Após vários ciclos de funcionamento conseguiu redução de 100% em 40 minutos de ciclo em uma concentração inicial de 30 mg/L Cr (VI). Neste mesmo trabalho DERMOU et al. (2005) verificou que ao diminuir a concentração de acetato de sódio de 265 mg/l para 150 mg/l, diminuiu o tempo gasto para a redução.

CHEN e GU (2005) utilizaram lodo industrial para obterem os micro-organismos, depois da aclimação dessa cultura conseguiram remoção de 98,64% de Cr (VI), em concentração inicial de 60 mg/L de Cr (VI) e verificaram também que ao aumentarem a quantidade de glicose de 1,125 para 1,500 mg/L a remoção de Cr (VI) passou de 98,64% para 100%.

BARRERA E URBINA (2007) isolaram o fungo *Trichoderma inhamatum* de resíduos de curtume e verificaram que estes são capazes de reduzir completamente até 2,43 mM de Cr (VI) em condições aeróbicas, e foi visto que a concentração de cromo total permaneceu o mesmo do inicial.

XU et al (2009) avaliou a resistência das *Pseudomonas aeruginosa* ao Cr (VI), em seus experimentos avaliou que aquelas bactérias resistem bem a 40 mg/L de cromo hexavalente, apresentando crescimento das células e que estas bactérias reduziram 40 mg/L para 18 mg/L em 72 horas.

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



CHEUNG e GU (2007) apresentaram o mecanismo da toxicidade do cromo hexavalente citado pelos autores (OHTA et al., 1971; OHTAKE et al., 1987; CERVANTES E SILVER, 1992;

SILVER et al., 2001) em que o Cr (VI) é absorvido através dos canais de transporte de sulfato na membrana das células de organismos que utilizam sulfato. Sob condições fisiológicas normais, Cr (VI) reage espontaneamente com os redutores intracelulares (por exemplo, ascorbato e glutatona) para gerar os intermediários de curta duração Cr (V) e/ou Cr (IV), os radicais livres e o produto final Cr (III) (COSTA, 2003; XU et al., 2004, 2005 apud CHEUNG e GU 2007). O Cr (V) sofre um ciclo redox de um elétron para regenerar Cr (VI) e transferir o elétron do oxigênio. O processo produz espécies de oxigênio reativo (ROS) que facilmente se combinam com complexos DNA-proteína. Cr (IV) pode ligar a materiais celulares e deter suas funções fisiológicas normais (PESTI et al., 2000; CERVANTES et al., 2001 apud CHEUNG e GU 2007). No meio ambiente, a contaminação Cr (VI) modifica a estrutura das comunidades microbianas do solo (ZHOU et al., 2002; TURPEINEN et al., 2004 apud CHEUNG e GU 2007). Como consequência ocorre a redução das atividades e do crescimento microbiano acumulando o Cr (VI) na matéria orgânica dos solos. A Figura 2.2 resume as diferentes vias seguidas pelo Cr (VI) no interior das células.

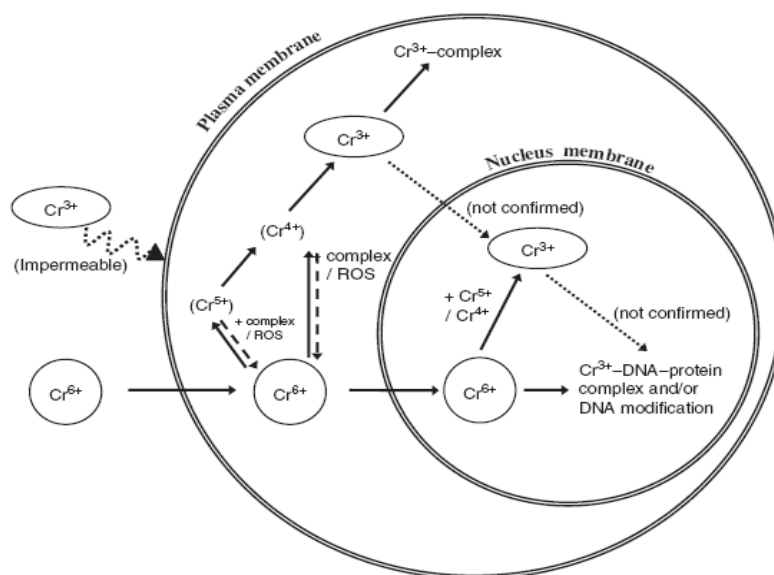


Figura 2.2- Esquema da toxicidade e mutação do Cr (VI). Nos redutores intracelulares do Cr (VI) naturalmente disponíveis é frequentemente obrigatório um redutor de elétron o qual gera Cr (V) e uma grande quantidade de espécies de oxigênio reativo (ROS) que causa os efeitos deletérios do Cr (VI) (modificado a partir de VINCENT (1994) apud CHEUNG e GU 2007)

CHEUNG e GU (2007) em sua revisão bibliográfica sobre os mecanismos de desintoxicação do cromo hexavalente por micro-organismos mostraram que na presença de oxigênio, a redução microbiana de Cr (VI) geralmente é catalisada por enzimas solúveis, exceto em *Pseudomonas maltophilia* O-2 e *Bacillus megaterium* TKW3, que utilizam

redutases membrana-associada. Duas redutases de Cr (VI) solúveis, ChrR e YieF, foram purificadas de *Pseudomonas putida* MK1 e *Escherichia coli*, respectivamente. ChrR catalisa inicialmente a troca de um elétron seguido por uma transferência de dois elétrons para Cr (VI), com a formação de intermediário(s) Cr (V) e/ou Cr (IV) antes da redução posterior para Cr (III). YieF exibe a transferência de quatro elétrons que reduz o Cr (VI) diretamente para Cr (III). Uma redutase associada à membrana de *B. megaterium* TKW3 foi isolada, mas a sua cinética de redução ainda não foi caracterizada. Sob condições anaeróbias, ambas as enzimas solúveis e associadas à membrana do sistema de transferência de elétrons foram notificadas mediante redução de Cr (VI) como um processo fortuito acoplado a oxidação de um substrato doador de elétrons. Neste processo, Cr (VI) serve como acceptor terminal de elétrons na transferência dos elétrons da cadeia e freqüentemente envolvem citocromos (por exemplo, b e c).

Na presença de oxigênio, a redução bacteriana de Cr (VI) comumente ocorre como um processo de dois ou três passos com Cr (VI) inicialmente reduzido para os intermediários de curta duração Cr (V) e/ou Cr (IV) antes da redução posterior para um produto final termodinamicamente estável, Cr (III). No entanto, neste momento não é claro se a redução do Cr (V) para Cr (IV) e Cr (IV) para Cr (III) foi espontânea ou mediada por enzimas (CZAKO 'VE' et al. 1999 apud CHEUNG e GU 2007). NADH, NADPH e o elétron da reserva endógena estão implicados como doadores de elétrons no processo de redução de Cr (VI) (APPENROTH et al., 2000 apud CHEUNG e GU 2007). A Cr (VI) redutase, ChrR, transitoriamente reduz Cr (VI) com a troca de um elétron para formar Cr (V), seguido pela transferência de dois elétrons para gerar Cr (III). Embora uma parte do intermediário Cr (V) é espontaneamente re-oxidada para gerar espécies de oxigênio reativo (ROS), sua redução pela transferência de dois elétrons catalisada por ChrR reduz a oportunidade de produzir radicais prejudiciais (ACKERLEY et al., 2004 apud CHEUNG e GU 2007). A enzima YieF é a única que catalisa a redução direta de Cr (VI) para Cr (III) pela transferência de quatro elétrons, em que três elétrons são consumidos na redução Cr (VI) e o outro é transferido ao oxigênio. Desde que a quantidade de (ROS) gerada pela YieF na redução de Cr (VI) é mínima, esta é considerada uma redutase mais eficaz do que ChrR para a redução de Cr (VI) (PARK et al., 2002 apud CHEUNG e GU 2007). Um diagrama ilustrando o mecanismo enzimático de redução de Cr (VI) em condições aeróbias é mostrado na Figura. 2.3 (parte superior).

No passado, a redução anaeróbia de Cr (VI) era considerada como um processo fortuito que não fornecia energia para o crescimento microbiano (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007). Uma bactéria redutora de sulfato (BRS) isolada utilizava para o seu

crescimento a energia gerada durante a redução anaeróbica de Cr^{6+} (TEBO e OBRAZTSOVA, 1998 apud CHEUNG e GU 2007) Na ausência de oxigênio, o Cr (VI) pode servir como um aceptor de elétrons terminal na cadeia respiratória de uma grande variedade de doadores de elétrons, incluindo carboidratos, proteínas, gorduras, hidrogênio, NAD(P)H e reservas endógenas de elétrons (WANG, 2000 apud CHEUNG e GU 2007). A típica redução anaeróbica Cr (VI) é mostrado na Figura. 2.3 (parte inferior).

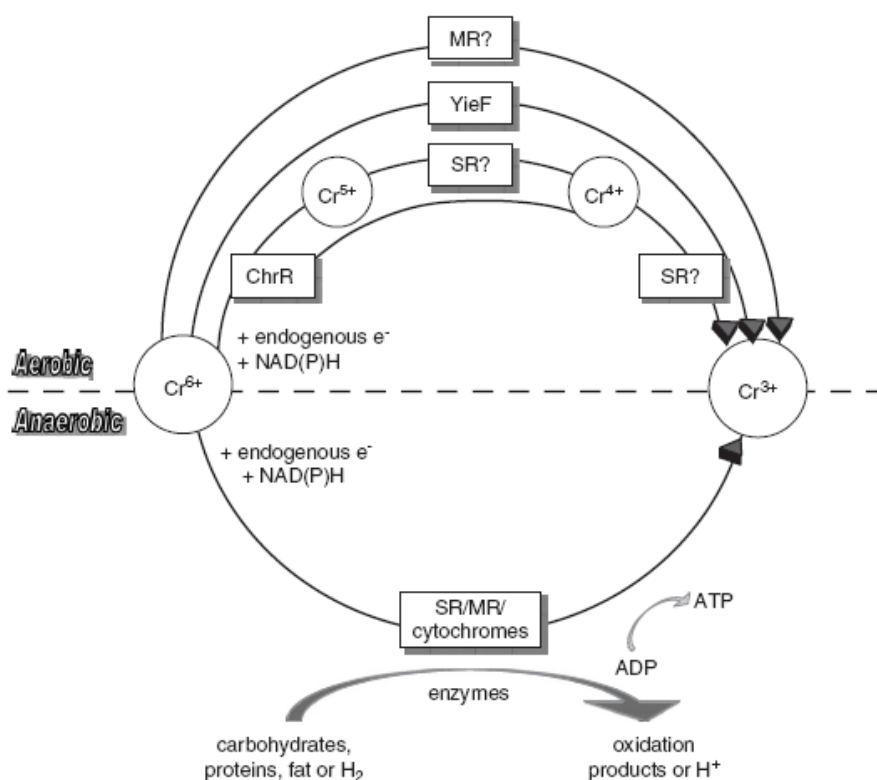


Figura 2.3- Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN, 1995 apud CHEUNG e GU 2007)

A seleção de enzimas com alta atividade redutora, em que fatores genéticos e/ou engenharia proteômica podem aumentar ainda mais sua eficiência e com o avanço da tecnologia para imobilização de enzimas, especula-se que a aplicação direta das redutases de Cr (VI) pode ser uma abordagem promissora para a biorremediação de Cr (VI) em uma ampla gama de ambientes (CHEUNG e GU 2007).

2.5– Fundamentos da adsorção aplicado ao processo de bioadsorção

Vários autores (DONMEZ et al. 1999, GADD 1990; SENTHILKUMAAR et al. 2000 e VOLESKY 2001) apontam a adsorção como um dos mecanismo nos processos de bioadsorção (em biomassa viva) e biorredução. Neste sentido é importante esclarecer os fundamentos envolvidos neste fenômeno.

A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido adsorvente (LAMBRECHT, 2007). Neste processo, a substância adsorvida é denominada adsorvato. O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas.

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade. De acordo com o tamanho dos poros (dp), os sólidos podem ser classificados segundo DUBININ (1960), apud GREGG e SING (1967), como:

- Microporosos: $dp \approx 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20 \text{ \AA} < dp < 200 \text{ \AA}$
- Macroporosos: $dp > 200 \text{ \AA}$

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (ULSON DE SOUZA et al, 2003).

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares.

Um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais (GUO et al, 2000, apud ULSON DE SOUZA et al, 2003).

Em especial, a adsorção em fase líquida tem sido utilizada para a remoção de contaminantes, presentes em baixas concentrações, de correntes de vários processos. Em algumas operações, o objetivo é a remoção de componentes específicos. Em outros casos, os contaminantes não são bem definidos e o objetivo é a melhoria de algumas propriedades da

corrente do processo tais como cor, paladar, odor e estabilidade de armazenamento (BRANDÃO, 2006).

O uso de adsorção para remoção de metais de efluentes têm sido intensamente investigada. Vários são os autores (SHARMA et al. 1994; SILVA, 2001; YOUSSEF et al. 2004; SANCHES et. al, 2004; SWAMINATHAN, 2005; WARTELLE e MARSHALL,. 2005; SCHNEIDER, 2006; KARNITZ Jr et al. 2007; GARG et al. 2007, 2008a e 2008b, GURGEL et al. 2008 e ARAÚJO, 2009) que têm investigado a capacidade adsorptiva de diferentes adsorventes na remoção de metais tais como Ag, Pb, Zn, Cr, Cd, Cu e Fe, dentre outros.

A Tabela 2.1 apresenta alguns resultados disponíveis na literatura para adsorção de Cr (VI) em diferentes adsorventes.

Tabela 2.1- Valores de adsorção de Cr (VI) em diferentes adsorventes.

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de remoção [mg/g]	Referência
“pith” de bagaço de cana	Cr (VI)	13,4	Sharma et al 1994
“pith” de bagaço de cana	Cr (VI)	5,75	Garg et al. 2007
Bagaço de cana modificado	Cr (VI)	103	Wartelle e MARSHALL 2005

Devido as facilidade de operação, muitos processos industriais utilizam a adsorção em leitos fixos. Nestes casos, o adsorvente está na forma de “pellets” confinados em uma coluna por onde escoar o fluido.

O projeto destas colunas é baseado nas curvas de ruptura.

As curvas de ruptura, apresentadas na forma gráfica, expressam a dependência da variável dependente: razão entre as concentrações do soluto na saída do leito e de alimentação (C/C_0) com a variável independente: o tempo (t), para uma dada vazão de alimentação, temperatura de operação e concentração de soluto presente na alimentação. A forma esquemática da curva de ruptura e a correlação com as regiões do leito são apresentadas na Figura 2.4.

A forma da curva de ruptura fornece informações importantes quanto à força de interação entre o adsorvato (neste caso o Cromo) e o adsorvente (neste caso a biomassa imobilizada). As curvas de ruptura, apresentadas na forma gráfica, expressam a dependência da variável dependente: razão entre as concentrações do soluto na saída do leito e de

alimentação (C/Co) com a variável independente: o tempo (t), para uma dada vazão de alimentação, temperatura de operação e concentração de soluto presente na alimentação.

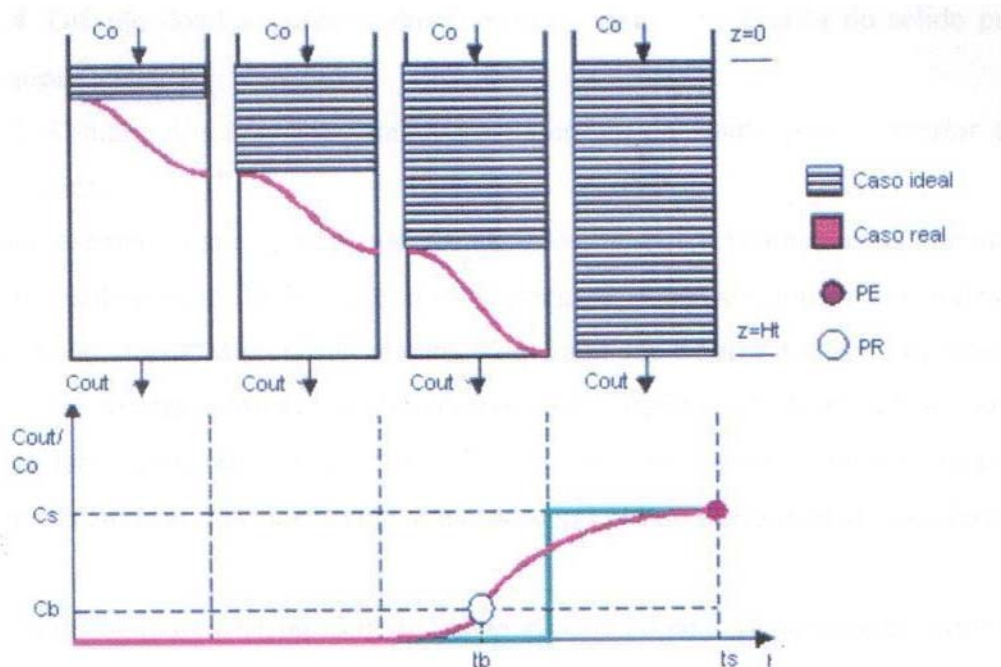


Figura 2.4 – Curva de Ruptura para o Leito Fixo (C_{out}/Co x t) – GEANKOPLIS (1993)

Para adsorção extremamente favorável, onde existe uma alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, espera-se um comportamento de remoção quase como se fosse um degrau, isto é, com mínimas resistências difusionais (BARROS, 2003). Caso ideal representado na Figura 2.4.

As etapas que compõem o processo de adsorção seguem a seguinte ordem (GEANKOPLIS, 1993):

1. Difusão das moléculas da fase líquida para a superfície do sólido;
2. Difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção;
3. Adsorção das moléculas no sítio ativo.

As etapas devem ocorrer sem que nenhuma delas seja a etapa controladora. No entanto, mesmo para sistemas com grande afinidade, as curvas de ruptura seguem uma forma curvilínea, refletindo problemas difusionais em pelo menos uma destas etapas.

O ponto de ruptura de uma coluna é definido arbitrariamente. De maneira geral, definiu-se o ponto de ruptura (PR) como sendo igual ao ponto em que a concentração de saída da coluna alcança pontos indesejados de adsorvato. O ponto de exaustão (PE, apresentado na

Figura 2.4) indica o completo esgotamento da coluna, atingindo então a razão C/C_0 o valor unitário, identificado na Figura 2.4 pelas coordenadas $(t_s, 1)$, no qual t_s é o tempo necessário para a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo adsorção. Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM). O conceito de ZTM corresponde a uma “macro” aproximação da qual obtém-se um método completo de projeto englobando equilíbrio e taxas (GEANKOPLIS, 1993).

Quando a taxa de alimentação do soluto é constante, a ZTM se move de maneira e velocidade constantes para adsorção altamente favorável. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mas próximo da idealidade o sistema se encontra. Os coeficientes de transferência de massa dependem de vários fatores tais como vazão, diâmetro de partícula e concentração da solução de alimentação (BARROS, 2003).

O aumento na concentração de alimentação C_0 faz com que a saturação ocorra mais cedo e afete o processo de difusão na coluna (KO et al. 2001) e os respectivos coeficientes de transferência de massa (PEREIRA et al. 2006, GAZOLA et al. 2004z).

Para se avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente (qualquer tipo que seja: natural, sintético ou biomassa) é necessário realizar um balanço de massa no leito. A equação de balanço de massa é escrita:

$$q = \frac{Q C_0}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (2.3)$$

Sendo:

q = quantidade de adsorvato retida no leito no tempo t , por grama de adsorvente [mg/g]

Q = Vazão volumétrica [L/h] de alimentação

C_0 = Concentração de adsorvato na alimentação [mg/L]

m = massa de adsorvente no leito [g]

t = tempo

A resolução do balanço de massa, a partir dos dados da curva de ruptura, para diferentes tempos de residência no leito, permite o levantamento dos dados cinéticos em função de variáveis intensivas (quantidade retida no leito/massa de adsorvente). As

Para cada curva cinética, com uma concentração de alimentação, obtém-se um ponto da isoterma de adsorção. O ponto de equilíbrio é aquele no qual a quantidade retida não mais se modifica com o tempo.

Na biossorção, o estudo da cinética é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pela biomassa. A cinética da adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente (BRANDÃO, 2006). A série de resistências é caracterizada por: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos) e resistência à difusão intracrystalina (microporos) (ULSON DE SOUZA et al, 2003). A transferência de massa é um parâmetro importante nos estudos de adsorção visto que ela controla o período de tempo de um processo de adsorção em leito fixo.

Uma das equações mais amplamente usadas para a taxa de adsorção em fase líquida é a equação de LAGERGREN (LAGERGREN, 1898 apud SWAMINATHAN et al., 2005). A equação da taxa, de ordem um (1), é escrita:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2,303} t \quad (2.4)$$

sendo q_e e q as quantidades de soluto adsorvidas por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente; e k_{ad} a constante da taxa de adsorção.

SWAMINATHAN et al. (2005) estudaram a remoção de Pb (II) de solução aquosa pelo uso do carbono derivado de rejeitos agrícolas (dentre estes o bagaço de cana) como bioadsorventes. O bagaço apresentou uma capacidade de adsorção de 52 mg de PB/g de bagaço. Neste trabalho o modelo cinético de Lagergren foi capaz de descrever adequadamente os resultados.

Segundo SANTOS et al.(2003) apud BRANDÃO (2006), a equação de Michaelis-Menten pode ser adaptada para sistemas adsorptivos, dada pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{max} t}{k + t} \quad (2.5)$$

Descreve adequadamente a adsorção em fase líquida. Na equação de Michaelis-Menten apresentada q_{max} é o valor de saturação do adsorvato por unidade de massa de adsorvente, e a relação q_{max}/k corresponde à taxa inicial de adsorção, determinada no limite de $t \rightarrow 0$. Os valores de q_{max} e k podem ser obtidos por ajustes matemáticos. SANTOS et al. 2003 testaram a equação na descrição de curvas cinéticas de adsorção de gasolina em sabugo de milho. Os autores concluíram que o modelo descreve bem os dados experimentais.

Uma curva cinética típica é apresentada na Figura 2.4.

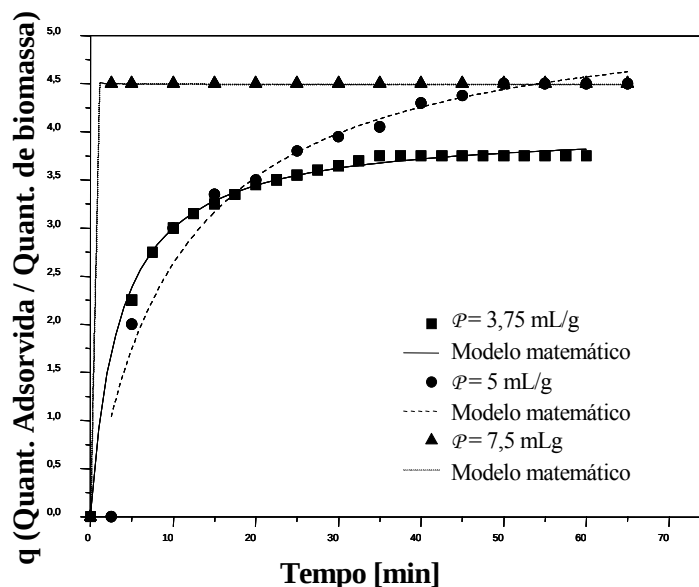


Figura 2.5-Cinética da adsorção de gasolina em sabugo de milho para uma rotação de 400 rpm (SANTOS et al., 2003).

Cada curva cinética (q_{ads} versus tempo) gera um ponto de equilíbrio, o qual corresponde à quantidade máxima adsorvida. Este ponto é obtido quando a quantidade adsorvida, para uma dada concentração inicial de soluto, massa de adsorvente e temperatura, não se altera mais com o tempo.

2.6 – Filtros Biológicos

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

Inicialmente a tecnologia era denominada “filtro de contato”. Constituíam-se em tanques de retenção cheios de areia ou pedregulhos, com os quais os esgotos eram mantidos em contato por períodos de 6 horas. Eram alimentados com esgotos pelo topo, até o completo preenchimento do seu volume, iniciando-se assim, o ciclo de operação. Após, o tanque era

então esvaziado, assim permanecendo em repouso, por mais 6 horas, completando um ciclo de operação de 12 horas (METCALF e EDDY, 1991).

A tecnologia se baseia na aplicação contínua e uniforme dos esgotos por meio de distribuidores hidráulicos, que percolam pelo meio suporte em direção aos drenos de fundo. O filtro biológico percolador funciona em fluxo contínuo e sem inundação da unidade. São sistemas aeróbios, permanentemente sujeitos à renovação do ar, que naturalmente circula nos espaços vazios do meio suporte, disponibilizando o oxigênio necessário para a respiração dos micro-organismos (SANTOS, 2005).

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

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

A Figura 2.6 mostra o esquema básico de um filtro biológico. No detalhe podemos observar a formação do biofilme no meio suporte, e através destes o caminho do efluente em tratamento.

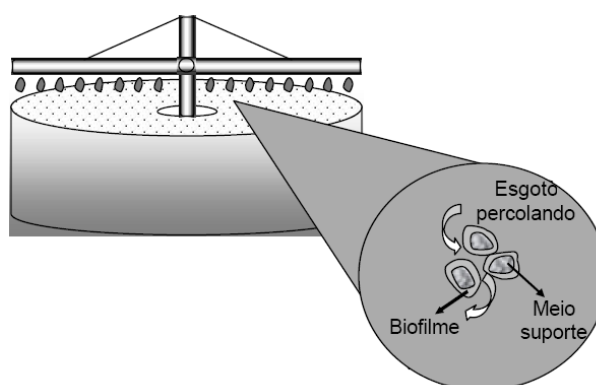


Figura 2.6 – Esquema de um filtro biológico Fonte: GONÇALVES et al. (2001)

DERMOU *et al.* (2005) e DERMOU *et al.* (2007) , utilizaram um filtro biológico com 160 cm de altura e 9 cm de diâmetro em seus experimentos para redução de Cr (VI). DERMOU *et al.* (2005) utilizou em seu trabalho o biofiltro preenchido com cascalho, as partículas tinham um tamanho médio de 5,5 mm com aeração intermitente. O filtro biológico

foi operado de três formas: batelada, batelada com recirculação e fluxo contínuo. Nos experimentos foi utilizado uma temperatura próxima a 28^o C mantida por um trocador de calor.

2.6.1 – Filtros anaeróbios

Filtros anaeróbios são reatores biológicos com fluxo através do lodo aderido e retido em um leito fixo de material inerte. Portanto, apresentam as vantagens dos reatores anaeróbios com fluxo através do lodo ativo, inclusive na remoção da matéria orgânica dissolvida. Ademais, podem ser utilizados para esgotos concentrados ou diluídos; resistem bem às variações de vazão afluente; perdem pouco dos sólidos biológicos; permite várias opções de forma, sentido de fluxo e materiais de enchimento; e têm construção e operação muito simples (ANDRADE NETO et al. 2000).

As principais limitações dos filtros anaeróbios decorrem do risco de obstrução do leito (entupimento ou colmatação dos interstícios) e do volume relativamente grande devido ao espaço ocupado pelo material inerte de enchimento (ANDRADE NETO et al. 2000). As finalidades do material de enchimento são: permitir o acúmulo de grande quantidade de biomassa, com o conseqüente aumento do tempo de retenção celular; melhorar o contato entre os constituintes do despejo afluente e os sólidos biológicos contidos no reator; atuar como uma barreira física, evitando que os sólidos sejam carregados para fora do sistema de tratamento; e ajudar a promover a uniformização do escoamento no reator. (ANDRADE NETO et al. 1999a).

O material mais utilizado para enchimento de filtros anaeróbios no Brasil é a pedra britada N^o 4, que é um material muito pesado e relativamente caro, devido ao custo da classificação granulométrica. Outros materiais já foram estudados e experimentados no enchimento de filtros anaeróbios no Brasil: gomos de bambu (COUTO e FIGUEIREDO, 1993; NOUR et al. 2000); escória de alto forno de siderúrgicas (CHERNICHARO, 1997); vários tipos e granulometria de pedras (ANDRADE NETO et al, 1999b); tijolos cerâmicos vazados comuns e anéis de eletroduto corrugado de plástico (ANDRADE NETO et al, 2000). Estes estudos têm demonstrado que anéis de eletroduto (conduíte cortado) são um bom material para enchimento de filtros anaeróbios.

Os filtros anaeróbios mais usuais têm fluxo ascendente ou descendente. Nos filtros de fluxo ascendente o leito é necessariamente submerso (afogado). Os de fluxo descendente podem trabalhar afogados ou não. Aparentemente, os filtros com fluxo descendente afogado

assemelham-se funcionalmente aos de fluxo ascendente, com algumas facilidades operacionais. Atualmente há entendimento entre vários autores de que, em filtros anaeróbios com leito submerso (afogado), independentemente do sentido do fluxo, a estabilização da matéria orgânica deve-se principalmente aos sólidos acumulados nos interstícios do material de enchimento. Filtro anaeróbio de fluxo descendente afogado pode propiciar eficiência equivalente a de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente, com as demais características operacionais semelhantes (ANDRADE NETO et al. 2000).

2.6.2 – Biofiltro Aerado Submerso

Dentre os novos processos aeróbios com biomassa fixa, os biofiltros aerados submersos foram os que experimentaram o maior desenvolvimento industrial, a partir dos anos 70 (GONÇALVES et al ,1997).

Os primeiros biofiltros aerados surgiram no início dos anos 80, sendo concebidos para realizar a remoção de sólidos suspensos e a oxidação da matéria orgânica em esgotos domésticos. Suas principais vantagens são a pequena ocupação, operação simples, o aspecto modular, baixo impacto ambiental, simplificando extensões futuras, efetivo no tratamento de odores, e a eliminação da decantação secundária, suprimindo problemas de separação de lodo em unidades de clarificação (CHERNICHARO, 1997). Segundo MOTTA (1995), apud YENDO (2003), esse tipo de tecnologia tem sido uma opção muito promissora para o tratamento em nível secundário de esgotos domésticos e de efluentes industriais, além de ser viável tanto para efluentes concentrados (DQO elevada) como para efluentes diluídos (DQO baixa).

O biofiltro aerado é constituído por um tanque preenchido com um material poroso, no qual efluente e ar fluem permanentemente. Para GONÇALVES et al. (2001), dentre os processos existentes, o meio poroso é mantido sob total imersão pelo fluxo hidráulico, caracterizando-os como reatores trifásicos compostos por:

- Fase sólida: constituída pelo meio suporte e pelas colônias de micro-organismos que nele se desenvolvem, sob a forma de um filme biológico (biofilme);
- Fase líquida: composta pelo líquido em permanente escoamento através do meio poroso;
- Fase gasosa: formada pela aeração artificial e, em reduzida escala, pelos gases subprodutos da atividade biológica.

O princípio de purificação dos efluentes nos biofiltros está baseado na biofiltração através de um meio granular que serve para dois propósitos (GONÇALVES et al, 1997).

- Conversão biológica da matéria orgânica pela biomassa aderida ao meio suporte;
- Retenção física de partículas suspensas por meio de filtração através do leito filtrante.

Os compostos orgânicos são estabilizados no interior do biofilme, difundindo-se pela interface líquido-biofilme, e depois através do próprio biofilme. Os produtos finais de degradação são transportados no sentido inverso. As condições hidrodinâmicas dos biofiltros favorecem o desenvolvimento de um biofilme fino, altamente ativo. As associações da turbulência com a elevada velocidade do líquido controlam a espessura do biofilme.

O biofiltro aerado possui biomassa fixa a um suporte, proporcionando elevadas concentrações de biomassa ativa no seu interior, mesmo sem recirculação do lodo, gerando várias facilidades operacionais. Além disso, a biomassa aderida ao material suporte aumenta o tempo de retenção dos sólidos (ou idade do lodo), tornando o sistema mais resistente a choques de cargas hidráulica e orgânica.

Os biofiltros aerados são capazes de atingir diferentes objetivos de qualidade: oxidação de matéria orgânica (PUJOL et al. 1992), nitrificação secundária ou terciária (TSCHUI et al., 1993 apud YENDO, 2003), desnitrificação (LACAMP et al., 1992), e a desfosfatação físico-química (GONÇALVES et al., 1992).

De acordo com GONÇALVES et al (2001), estações de tratamento com biofiltros submersos, com capacidade de tratamento populacional, variando de 10.000 a 1.000.000 de habitantes, encontram-se em operação na Europa. Protótipos industriais foram estudados pelo órgão de saneamento da região parisiense, com vistas à adequação da estação de tratamento de Achères (5 milhões de hab.eq.) aos novos padrões europeus de qualidade de efluentes. Aproximadamente 50 unidades de menor porte operam atualmente no Japão, principalmente para tratamento de despejos industriais, e uma dezena na América do Norte.

Segundo GONÇALVES et al (1997), as principais características dos biofiltros são: compactidade, alta concentração de biomassa ativa no volume reacional, idade do lodo elevada, pequena produção de lodo, resistência aos choques (hidráulicos e de carga orgânica) e possibilidade de cobertura evitando problemas com odores e impacto visual.

Dentre os vários processos de pós-tratamento, o biofiltro aerado submerso apresenta várias características em comum com o filtro anaeróbio e também este reator apresenta poucas experiências realizadas, restritas à escala laboratorial, funcionando como etapa aeróbia do tratamento.

A estabilidade em relação a choques de temperatura e compostos tóxicos é decorrência da espessura do biofilme, que aumenta quando a temperatura cai ou a concentração de compostos tóxicos ultrapassa o valor de inibição, reduzindo a sensibilidade do processo.

Vários aspectos tecnológicos são essenciais para a diferenciação das diversas configurações de biofiltros. Entre eles, está o tipo de material suporte; o sentido de fluxo hidráulico; o sistema de aeração e o sistema de lavagem do meio filtrante.

O sentido do fluxo hidráulico pode influenciar na retenção de sólidos suspensos, transferência de oxigênio para o líquido, evolução da perda de carga, tipo de lavagem, gastos energéticos e produção de odores.

O fluxo de ar só é viável no fluxo ascendente, devido ao estado de permanente imersão do meio suporte. Portanto, existem duas possibilidades de fluxo hidráulico:

- co-corrente: fluxos de ar e de líquido ascendentes;
- contracorrente: fluxo de ar e líquido em direções opostas.

2.7 – Aplicação do Biofiltro Aerado Submerso como Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios

Em que pesem suas grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluente que atende aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Torna-se de grande importância, portanto, o pós-tratamento dos efluentes dos reatores anaeróbios, como uma forma de adequar o efluente tratado aos requisitos da legislação ambiental e propiciar a proteção dos corpos d'água receptores (CHERNICHARO et al. 2001).

O principal papel do pós-tratamento é o de complementar a remoção da matéria orgânica, bem como o de proporcionar a remoção de constituintes pouco afetados no tratamento anaeróbio, como os nutrientes (N e P) e os organismos patogênicos (vírus, bactérias, protozoários e helmintos) (CHERNICHARO et al. 2001).

No Brasil, associados em série a reatores anaeróbios, os biofiltros aerados vêm sendo utilizados como unidades de pós-tratamento de efluentes em pequenos e médios municípios (YENDO, 2003). Com inúmeras simplificações em relação aos processos similares da Europa, novos biofiltros surgidos no Brasil permitiu conceber estações de tratamento de esgotos compactas em pequenos e médios municípios, em virtude dos baixos custos de implantação, operação e manutenção, aliado ao reduzido índice de mão de obra qualificada, simplicidade operacional, apresentam baixos valores de consumo energético, baixa produção de lodos, e a necessidade de pequenas áreas para implantação (BOF et al., 2001 apud YENDO, 2003).

Os biofiltros podem se constituir numa excelente opção de pós-tratamento de sistemas anaeróbios devido a sua capacidade de remover os compostos solúveis e reter as

partículas em suspensão do efluente anaeróbio no mesmo reator, caracterizando assim uma etapa de polimento do efluente. Em contrapartida, os Filtros Anaeróbios podem substituir com vantagens incontestáveis os decantadores primários, utilizados na maioria das estações com biofiltros em operação para o tratamento secundário de esgoto doméstico na Europa (GONÇALVES et al, 1997). Embora, poucas experiências restritas à escala laboratorial, foram realizadas com biofiltros funcionando como etapa aeróbia do processo (YENDO, 2003).

O processo de lodos ativados para pós-tratamento de reatores anaeróbios tem sido objeto de várias pesquisas, apresentando como características a flexibilidade operacional e possibilidade de remoção de nutrientes, mas a elevada mecanização, elevado custo de implantação, manutenção e operação mais sofisticada tornam este sistema desvantajoso.

De acordo com GONÇALVES et al. (1997), os biofiltros aerados apresentam vantagens com relação aos sistemas de lodos ativados como unidades de pós-tratamento do efluente de reatores anaeróbios, uma vez que eles não necessitam de uma etapa de clarificação complementar, são mais compactos e não estão sujeitos a problemas ligados à sedimentabilidade do lodo, devido à ocorrência de bactérias filamentosas. Sua função restringe-se sobretudo à remoção de compostos solúveis remanescentes no efluente anaeróbio, o que reduz sensivelmente a necessidade de lavagem do processo para remoção de biomassa em excesso.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1- Fontes dos Micro-organismos Empregados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas culturas mistas, uma obtida a partir do lodo de uma indústria de curtume localizado na cidade de Franca, AMCOA- Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca/SP e outra obtida a partir do lodo coletado na estação de tratamento de esgoto do DMAE- Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia/MG.

3.2- Aclimação dos micro-organismos

Para o crescimento dos micro-organismos foi utilizado o meio de cultura apresentado na Tabela 3.1. O meio de cultura teve seu pH ajustado inicialmente para 6. O meio de cultura possibilitou a nutrição, o crescimento e a multiplicação dos micro-organismos.

Tabela 3.1 - Composição do meio de cultura

Componentes	Concentração (g/L)
NH ₄ Cl	1
K ₂ HPO ₄	0,5
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,001
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0,2
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,001
CH ₃ COONa.3H ₂ O	2,5
Levedura Cervejeira Autolizada	0,5

Colocou-se nos erlenmeyers 60 mL do lodo e 200 mL de meio de cultura. Foram utilizados 14 erlenmeyers de 500 mL, sendo que em 7 erlenmeyers foram colocado o lodo da AMCOA e nos outros 7 o lodo do DMAE. Durante 45 dias foi realizada a adaptação ao meio de cultura e conseqüentemente o aumento do inóculo. Os erlenmeyers contendo o meio e a cultura mista eram mantidos em shaker sob agitação de 170 rpm, a temperatura de 27°C ± 1

°C, durante 72 horas . Após este período as amostras foram centrifugadas numa rotação de 12500 rpm, com a temperatura em torno de 25 ± 1 °C, durante 10 minutos. Em seguida o sobrenadante era descartado e o sólido transferido para novo meio de cultura. Para acompanhar o crescimento dos micro-organismos realizou-se a análise de Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV), segundo APHA (2005).

Posteriormente, seguiu-se a adaptação dos micro-organismos a diferentes concentrações de cromo. Adicionou-se respectivamente ao meio de cultura 0,5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L de Cr (VI), conforme detalhamento apresentado a seguir. Primeiramente ocorreu a adaptação a 0,5 mg/L Cr (VI). Os erlenmeyers contendo o meio com Cr (VI) (0,5 mg/L) e a cultura mista eram mantidos em shaker sob agitação, a temperatura de 27 ± 1 °C, durante 72 horas. Após este período era centrifugado numa rotação de 12500 rpm, com a temperatura em torno de 25 ± 1 °C, durante 10 minutos. Em seguida, era determinada a redução de Cromo (VI) no sobrenadante e o sólido transferido para novo meio de cultura. A análise de Cr (VI) realizou-se segundo método colorimétrico 3500-Cr D considerando a reação em meio ácido com 1,5-difenilcarbazida de acordo com o APHA, 2005. O crescimento dos micro-organismos foi acompanhado pela análise de Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV). Pela análise de cromo (VI) foi possível determinar quando a cultura estava aclimatada a concentração de 0,5 mg/L. Quando o meio foi considerado adaptado (por meio avaliação da remoção de Cr (VI)) adicionou-se o meio com a concentração de 50 mg/L. Para esta nova concentração foi realizado o mesmo procedimento anterior. Após a adaptação desta concentração seguiu-se para a concentração de 100 mg/L, e posteriormente, com a concentração de 150 mg/L. A adaptação ao cromo hexavalente durou aproximadamente 70 dias.

3.3- Fonte de Cr (VI)

Nos experimentos realizados neste estudo, foi utilizado como fonte de cromo hexavalente o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) P.A. marca Vetec. Foi utilizado o dicromato de potássio na seguinte proporção: para obter 1 mg/L de Cr(VI) era utilizado 2,82 mg/L de ($K_2Cr_2O_7$).

3.4- Montagem experimental dos biofiltros

A estação experimental piloto foi montada nas dependências do laboratório de bioquímica da Faculdade de Engenharia Química para a realização da pesquisa.

Na Figura 3.1 pode-se observar uma foto ilustrativa do sistema experimental.



Figura 3.1- Instalação Experimental

A Figura 3.1 mostra uma foto do sistema experimental. Pode-se observar nesta figura, da direita para esquerda, o filtro anaeróbio, e ao lado o segundo reator, o biofiltro aerado submerso, e ao fundo a bomba. O efluente sintético (meio de cultura + cromo (VI)) permaneceu armazenado até a sua utilização, em um refrigerador a temperatura aproxima de 7°C para diminuir o risco de contaminação do meio. O sistema era alimentado utilizando uma bomba peristáltica Watson Marlow, modelo 520S, com efluente bombeado direto do tanque.

O filtro anaeróbio possui diâmetro 9,5 cm e altura de 1,0 m e opera com fluxo descendente enquanto o biofiltro aerado possui diâmetro de 11 cm e altura de 1,0 m com fluxo ascendente. O material empregado para a confecção dos reatores foram 2 tubos de Acrílico. O volume total do filtro anaeróbio foi de 7,85 L e do biofiltro aerado de 9,5 L. Após o preenchimento com o material suporte os biofiltros apresentaram volume útil de 3,2 L e 5,4 L respectivamente. Na base do filtro anaeróbio foi adaptado um difusor com esferas de vidro de 3,0 mm de diâmetro para evitar saída dos micro-organismos, enquanto no biofiltro aerado foi adaptada uma placa perfurada, para melhor distribuição do afluente. O biofiltro aerado foi dotado de dispositivo para fornecimento de ar comprimido. O fornecimento de ar era realizado quatro vezes ao dia durante 30 minutos, em uma vazão de 100 L/h. A aeração

intermitente foi escolhida, pois foi observado que aeração contínua gerava certa turbulência, o que prejudicava a formação do biofilme nas partículas, além do mais teria uma economia de energia satisfatória.

A vazão de alimentação adotada foi de 3 mL/min – 0,18 L/h em pH 6. DALCIN (2009) verificou que pH próximo a 6 ocorria máxima remoção de cromo. O que correspondeu a um tempo de residência hidráulico total de 48 horas. Testes preliminares mostram que esse tempo era suficiente para estabilizar a redução do Cromo.

O sistema pode ser visualizado no esquema apresentado pela Figura 3.2.

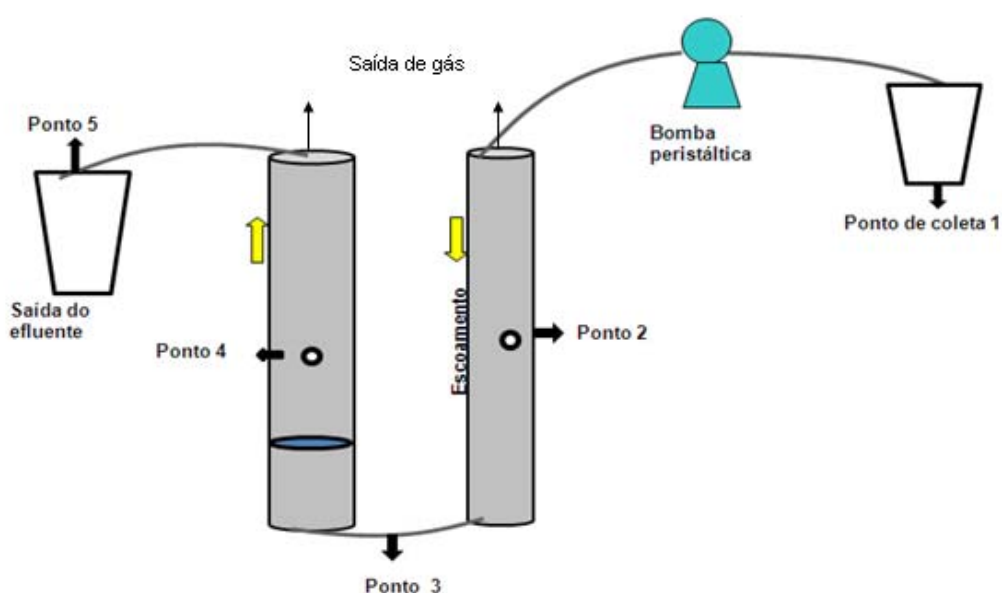


Figura 3.2 - Montagem Experimental apresentando os pontos de coleta no sistema.

Para o bombeamento do efluente sintético, utilizou-se uma mangueira (diâmetro interno de 1,2 mm) acoplada à bomba peristáltica e ligada ao topo do reator anaeróbio. Uma mangueira semelhante foi ligada à base do mesmo para propiciar a saída do efluente e a posterior entrada para o pós-tratamento no biofiltro aerado, neste ponto existe uma válvula para coleta de amostra. No topo do biofiltro aerado havia uma mangueira ligada ao tanque de saída. Outra mangueira (diâmetro interno de 2 mm) foi ligada ao topo de ambos reatores para a saída dos gases gerados.

Foram coletadas amostras nos cinco pontos indicados na Figura 3.2, na alimentação (ponto 1), intermediário no reator anaeróbio (ponto 2), saída do reator anaeróbio e conseqüentemente a entrada do biofiltro aerado (ponto 3), intermediário do biofiltro aerado (ponto 4) e saída (ponto 5).

3.5- Material Suporte

A situação ideal para o escoamento nos biofiltros seria ocorrer uma distribuição uniforme do líquido. Para uma boa distribuição inicial do líquido têm que ocorrer a razão $D_{coluna}/D_{recheio} > 10$, tem-se então uma diminuição da tendência de formação de canais preferenciais, estes que contribuem para o mau desempenho das colunas recheadas. (GEANKOPLIS, 1993).

O material suporte utilizado nos filtros foram anéis de silicone, como pode ser visto na Figura 3.3 e com as dimensões apresentadas na Tabela 3.2.



Figura 3.3- Material suporte dos reatores aeróbio e anaeróbio respectivamente.

Tabela 3.2 - Dimensões das Partículas utilizadas nos biofiltros.		
Biofiltros	Anaeróbio	Aeróbio
Diâmetro externo (mm)	6,5	11,20
Diâmetro interno (mm)	3,2	4,80
Altura (mm)	6,25 ± 0,79	7,82 ± 1,07

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

3.6- Preparação do inóculo para os reatores

Com os micro-organismos adaptados ao cromo hexavalente, e prontos para os reatores, foi obtido 3,2 L de meio para o reator anaeróbio e 5,4 L para o reator aeróbio. Foi

realizado SSV e obtivemos 5 g/L de micro-organismos para o reator anaeróbio e 6 g/L de micro-organismos para o reator aeróbio

Os volumes finais de micro-organismos cultivados foram repassados para os reatores e estes permaneceram em repouso por 18 dias para garantir a sua fixação ao material suporte. Neste período a alimentação foi injetada por seringas nos pontos de coleta ao longo dos reatores. Foi utilizada uma seringa que continha uma agulha de 8 cm de comprimento, desta maneira a alimentação poderia ser feita de modo mais abrangente ao longo da seção transversal do reator. Nesta etapa foi feita a opção pela aeração intermitente no biofiltro aerado devido a dificuldades de se manter os micro-organismos fixado no material suporte por causa da turbulência causada pelas bolhas de ar ao atravessar o meio com a cultura imobilizada (vazão de ar 100 L/h – medida por rotâmetro e controlada por uma válvula acoplada à linha).

3.7- Planejamento de experimentos

O Delineamento Composto Central (DCC), apresentado na Tabela 3.3, foi escolhido com o propósito de verificar a influência na biorredução do cromo (VI) e a remoção de COT (Carbono Orgânico Total) em relação à concentração de cromo inicial, concentração de acetato de sódio e de cloreto de amônio. O acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como fonte de carbono e o cloreto de amônio (NH_4Cl) como fonte de nitrogênio. Como visto anteriormente como fonte de cromo foi utilizado o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). As faixas das variáveis estudadas foram 2,34 a 137,35 mg/L de cromo, 0,6 a 11,412 g/L de acetato de sódio e 0,06 a 1,141 g/L de cloreto de amônio. As concentrações iniciais de cromo hexavalente foram escolhidas baseando-se em concentrações de cromo total presentes em alguns efluentes de curtumes. A faixa para a concentração de acetato de sódio e de cloreto de amônio foi baseado em dados de literaturas DERMOU *et al.* (2005), DERMOU *et al.* (2007) e CHEN e GU (2005).

3.7.1- Planejamento

O DCC utilizado consistia em 2^3 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos com as replicas e foi empregado o software *Statistica 7.0*. A Tabela 3.3 apresenta a matriz do planejamento, com as variáveis do processo e seus respectivos valores codificados e reais, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Este planejamento foi escolhido com o propósito de verificar a influência das variáveis (concentração de carbono, nitrogênio e cromo (VI)) no processo de redução biológica do cromo e remoção de COT.

As variáveis independentes deste processo foram:

X_1 – Concentração de acetato de sódio;

X_2 – Concentração de cloreto de amônio;

X_3 – Concentração de cromo;

No planejamento foram adotados como respostas (variáveis dependentes) os resultados de redução de Cr (VI) e remoção de COT. Além disto, foi realizado o acompanhamento do pH ao longo do processo. Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), utilizando a seguinte equação de codificação:

$$\text{Equação geral } X_n = \frac{X - X_0}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad (3.1)$$

Sendo: X_n é o valor da variável na forma codificada;

X é o valor real da variável a ser calculado;

X_0 é o valor da variável no ponto central;

X_{+1} é o valor da variável no nível superior;

X_{-1} é o valor da variável no nível inferior;

A equação codificada para X_1 (concentração de acetato de sódio):

$$X_1 = \frac{X - 6}{\frac{(10 - 2)}{2}} \quad (3.2)$$

A equação codificada para X_2 (concentração de cloreto de amônio):

$$X_2 = \frac{X - 0,6}{\frac{(1 - 0,2)}{2}} \quad (3.3)$$

A equação codificada para X_3 (concentração de cromo):

$$X_3 = \frac{X - 70}{\frac{(120 - 20)}{2}} \quad (3.4)$$

O valor de α empregado foi de 1,353 para que o planejamento composto central

fosse ortogonal, empregando três réplicas centrais.

Os 17 experimentos realizados, conforme a matriz obtida pelo DCC tiveram duração de 96 h, para garantir o tempo necessário para que mais de dois volumes com a condição inicial passassem pelos reatores.

A coleta foi feita em cinco pontos: entrada, 3 pontos ao longo dos reatores e saída, com a finalidade de avaliar o perfil de concentração ao longo deste. Para a coleta foi usada uma seringa, que continha uma agulha de 8 cm de comprimento, desta maneira a coleta foi feita de modo mais abrangente ao longo da seção transversal do reator. No intervalo entre os experimentos da matriz de delineamento, foi bombeado para o reator o meio sem cromo, para crescimento e manutenção dos micro-organismos.

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental.

Exp	Variáveis Reais e Codificadas		
	(X ₁) Acetato de Sódio (g/L)	(X ₂) Cloreto de Amônio (g/L)	(X ₃) Cromo (mg/L)
1	2 (-1)	0,2 (-1)	20 (-1)
2	2 (-1)	0,2 (-1)	120 (1)
3	2 (-1)	1 (1)	20 (-1)
4	2 (-1)	1 (1)	120 (1)
5	10 (1)	0,2 (-1)	20 (-1)
6	10 (1)	0,2 (-1)	120 (1)
7	10 (1)	1 (1)	20 (-1)
8	10 (1)	1 (1)	120 (1)
9	0,6 (- α)	0,6 (0)	70 (0)
10	11,412 (α)	0,6 (0)	70 (0)
11	6 (0)	0,06 (- α)	70 (0)
12	6 (0)	1,141 (α)	70 (0)
13	6 (0)	0,6 (0)	2,34 (- α)
14	6 (0)	0,6 (0)	137,35 (α)
15	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)
16	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)
17	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)

3.8 – Estudo Hidrodinâmico - Distribuição de tempos de residência (DTR): Caracterização da unidade experimental

No caso do estudo de redução biológica de cromo hexavalente em biofiltros, o modelo de dispersão axial representa de maneira mais apropriada o escoamento do afluente e para rastrear o comportamento do fluido no reator empregou-se a técnica de estímulo resposta, empregando-se NaCl como traçador para determinar a distribuição dos tempos de residência.

A aplicação da técnica de estímulo e resposta foi feita com os biofiltros alimentados com meio de cultura, com a presença de biomassa e no caso do aerado operado com uma vazão de ar intermitente de 100 L/h. Para rastrear o comportamento do fluido no reator foi usado um traçador, que neste caso foi uma solução de cloreto de sódio P.A. (0,1 M) A massa de reagente adicionada foi definida em função do volume do biofiltro e do tempo de residência proposto. O tempo total de duração do ensaio foi determinado de tal forma que as amostras fossem coletadas pelo menos durante duas vezes o tempo de detenção hidráulica teórico.

A vazão utilizada foi 3,0 mL/min para os biofiltros, primeiramente o reator anaeróbio e na sequência o biofiltro aerado submerso. Esta vazão correspondeu ao tempo de detenção hidráulico de 17,78 horas no reator anaeróbio e 30,17 horas no biofiltro aerado, resultando em um tempo de detenção hidráulico total de 47,95 horas. A NBR 7229/1982 recomenda para operação de filtros biológicos um tempo mínimo de 12 horas e o ideal de 24 horas.

3.8.1 – Injeção do traçador e procedimento experimental

A solução de cloreto de sódio 0,1 M foi bombeada de um reservatório externo para a entrada dos biofiltros (localizada na tampa para o filtro anaeróbico e no fundo para o biofiltro aerado submerso) por meio uma sequência de duas mangueiras conectadas. As dimensões destas foram 70 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro e de 80 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro. Na saída dos biofiltros até a célula do condutivímetro a mangueira possuía comprimento de 104 cm e 0,8 cm de diâmetro. Os biofiltros iniciaram o seu regime de operação a partir deste procedimento, com a injeção de traçador caracterizada por um estímulo do tipo degrau positivo.

Um condutivímetro foi acoplado à saída do biofiltro para medir a condutividade elétrica do efluente em intervalos de tempo pré-estabelecidos.

3.8.2 - Cálculo do tempo de residência médio

O tempo de residência médio (τ) foi determinado por meio da função F , adimensionalizada pela determinação da área que a curva $F(t)$ delimita com o eixo das ordenadas (área acima da curva definida por $F(t)$ em função do tempo) utilizando o *software Origin 7.0®*. A expressão da função F (distribuição cumulativa da concentração do traçador) foi escrita conforme Equação 3.5.

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (3.5)$$

sendo:

λ_t a Condutividade elétrica na saída do reator em cada instante; λ_0 a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo inicial e λ_∞ a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo final.

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

O tempo de residência (τ_{teo}) foi calculado por meio da Equação 3.6 (tempo de residência ideal).

$$\tau_{teo} = \frac{V_{util}}{\nu} \quad (3.6)$$

com:

V_{util} = volume de líquido no reator e tubulações (L^3) e ν é a vazão utilizada ($L^3.T^{-1}$).

3.8.3 - Cálculo da variância

A variância σ^2 , que representa o efeito de dispersão da distribuição, trata-se de um parâmetro estatístico que foi estimado pela Equação 3.7.

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \tau)^2 E(t) dt \quad (3.7)$$

As curvas de $E(t)$ foram obtidas pela Equação 3.8:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.8)$$

A derivada da função $F(t)$ foi calculada pelo *software Origin®*, após o ajuste aos dados de $F(t)$ por funções sigmóide com coeficiente de determinação igual a 0,995 no conjunto de biofiltros anaeróbicos e aeróbico, respectivamente. Este ajuste foi utilizado para evitar o aparecimento de erros. O tempo médio de residência foi calculado utilizando a função $E(t)$ para checar a existência ou não de erros, devido à realização da derivação da função $F(t)$.

3.8.4 - Cálculo do número de dispersão axial

O número de dispersão foi calculado utilizando a DTR e considerando a equação apresentada por LEVENSPIEL (1974), para tanques fechados com grande dispersão (caso utilizado neste trabalho) e dado pela Equação 3.9:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 \frac{1}{Pe} - 2 \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (3.9)$$

Sendo: σ_{θ} = variância adimensionalizada; Pe = número de Peclet; τ = tempo de residência médio .

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

$$ND = \frac{D_{ax}}{uL} = 1 / Pe \quad (3.10)$$

Desta forma, conhecendo o Peclet pela Equação 3.9, calculou-se posteriormente o número de dispersão.

3.9 – Cinética

Após o planejamento e estudo hidrodinâmico foi realizado o estudo da cinética da redução de cromo (VI), da remoção de COT e crescimento de micro-organismos. No sistema

foi realizado 3 cinéticas com concentrações iniciais de cromo hexavalente de 120 mg/L, 150 mg/L e 180 mg/L.

Em todas as cinéticas o pH da alimentação foi ajustado para 6 e houve aeração 4 vezes ao dia por 30 minutos. Diariamente foram realizadas as análises de SSV, COT, Cromo VI e Cromo total.

Visando elucidar os mecanismos de retenção do cromo nas colunas, os resultados obtidos foram também analisados em função das curvas de ruptura e da cinética de remoção.

3.9.1– Construção das Curvas de ruptura

Visando comparar o caso estudado e o comportamento em leitos de adsorção foram construídas curvas de ruptura, expressas em termos de C/Co versus tempo (t) para os leitos anaeróbios e aeróbios. Neste caso C [mg/L] é a concentração de Cromo que deixa o leito e Co a concentração de Cromo (VI) [mg/L] alimentada ao leito. Neste trabalho foram utilizadas as concentrações iniciais (Co) de 120, 150 e 180 mg/L.

3.9.2 – Curvas cinéticas de retenção de Cromo

Uma vez que a capacidade de retenção da biomassa deve ser expressa em termos intensivos, as quantidades retidas de Cromo (nas formas (VI) e total), em função do tempo, foram determinadas, pela aplicação do balanço de massa (Equação 2.3), em cada leito, para cada corrida experimental.

Os modelos cinéticos de Michaelis e Menten (Equação 2.5) e Llargergren (Equação 2.4) foram utilizados para correlacionar os resultados obtidos. O *software Statistica7*, foi utilizado na correlação dos dados experimentais pelos referidos modelos. A função objetivo adotada, neste procedimento, foi a dos mínimos quadrados. Os resultados, dos parâmetros das regressões não lineares obtidos são apresentados na forma de Tabelas.

Para cada modelo, em cada condição de concentração estudada foi determinado o desvio médio relativo (DMR), calculado como:

$$DMR = \sum_{i=1}^{NP} \frac{|q_i^{cal} - q_i^{exp}|}{q_i^{exp}} 100\%$$

Sendo:

N_p = número de pontos experimentais

q_i^{exp} = valor experimental da quantidade retida [mg/g]

q_i^{cal} = valor calculado pelo modelo da quantidade retida [mg/g]

3.9.3 – Curvas cinéticas da regeneração dos leitos

Após o estudo da cinética avaliou-se a regeneração dos leitos na qual foi utilizada alimentação sem cromo (meio de cultura apresentado na Tabela 3.1 no tópico 3.2), vazão de 3 mL/min e aeração intermitente quatro vezes ao dia com vazão de 100L/h.

As curvas cinéticas de remoção do Cr (VI) e Cr total no leito foram determinadas a partir dos dados experimentais coletados nas etapas de regeneração.

3.10- Procedimentos analíticos

3.10.1 – Cromo hexavalente

A concentração de cromo hexavalente foi determinada pelo método colorimétrico 3500-Cr D considerando a reação em meio ácido com 1,5-difenilcarbazida de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

3.10.2 – Cromo total

A concentração de cromo total foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (Varian, SpectrAA 220).

3.10.3 – Carbono Orgânico Total (COT)

A caracterização em relação ao carbono orgânico total (COT) foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho analisador TOC-VCPH-ASI+TNM-1 da Shimadzu.

3.10.4 - Análise de sólidos voláteis

A análise de sólidos voláteis foi realizada pelo Método dos Sólidos Fixos e Voláteis inflamados a 550°C (APHA, 2005).

3.10.5 - Curva de calibração

Para a quantificação da concentração de cromo, preparou-se uma curva de calibração que relacionasse a absorbância com a concentração de cromo, segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, com leitura de absorbância a 540 nm conforme metodologia do APHA (2005). A curva de calibração foi realizada para uma faixa de concentração de 0,1 a 1 micrograma por mililitro (Ver Anexo1).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Adaptação e Aclimação dos Micro-organismos

A adaptação e aclimação ao cromo hexavalente das duas culturas mistas, foi acompanhada pela medida de sólidos voláteis solúveis, por meio desta análise foi possível acompanhar o crescimento da cultura. Na Figura 4.1 está apresentado os dados de SSV em relação a aclimação ao meio e a adaptação ao Cr (VI). Pela Figura 4.1 observa-se o crescimento de ambas culturas nos primeiros 45 dias de adaptação ao meio, sem adição de cromo. Após os 45 dias começou a aclimação dos micro-organismos ao Cr (VI), ocorrendo a seleção de micro-organismos resistentes ao cromo hexavalente como mostrado na Figura 4.1, com a consequente diminuição dos micro-organismos, seguido da estabilização da cultura a aproximadamente 6 g/L de SSV.

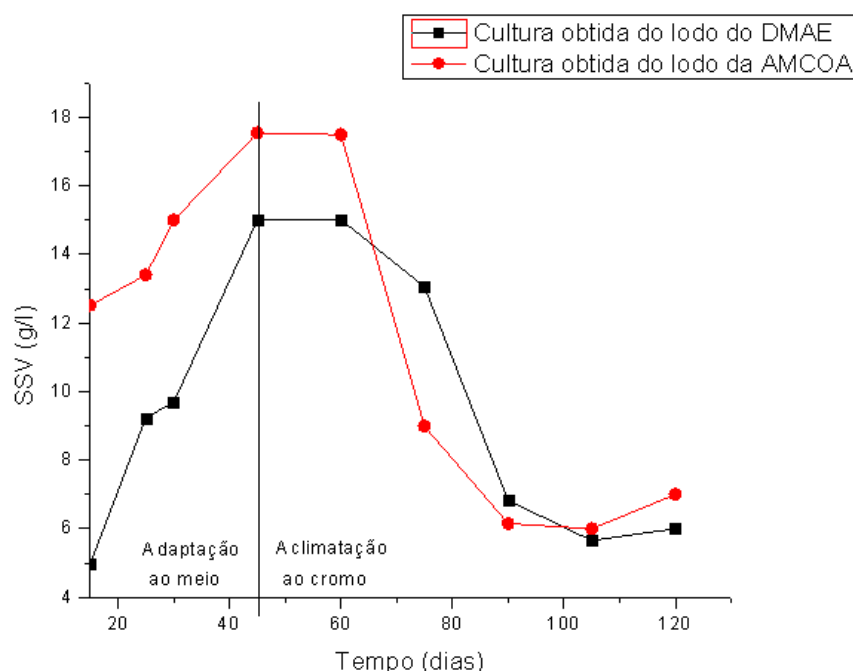


Figura 4.1- Dados dos SSV na adaptação ao meio e na aclimação das culturas ao Cr (VI).

A aclimação da cultura mista à presença do cromo foi acompanhada pela medida da redução de cromo hexavalente no meio. A Figura 4.2 apresenta os valores de redução de

cromo hexavalente, bem como as concentrações iniciais de Cr (VI) utilizadas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

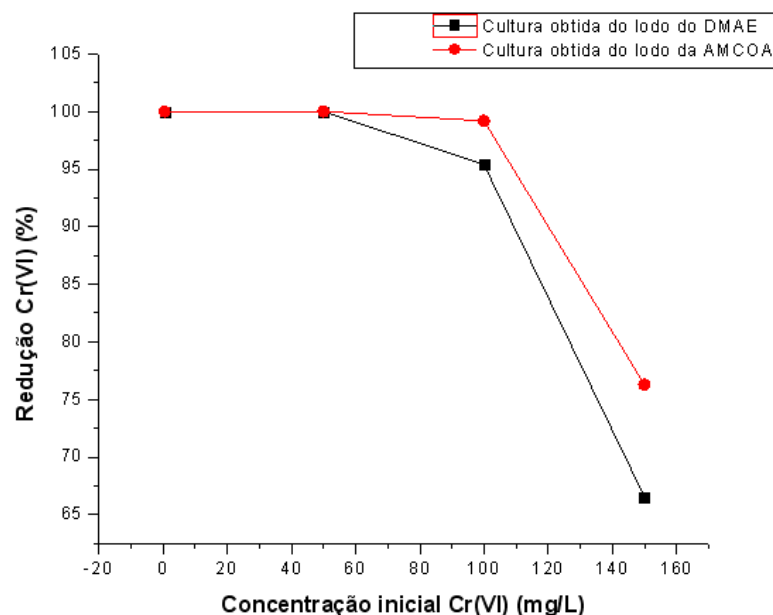


Figura 4.2- Experimentos realizados para a aclimação das culturas ao Cr (VI).

Em todas as concentrações estudadas, verificou-se reduções significativas da concentração do cromo hexavalente. Porém, na concentração de 100 mg/L a redução de Cromo (VI) para a o lodo da AMCOA foi de 99% e para o lodo do DMAE foi de 95%. Após está concentração verifica-se uma queda na redução de Cromo (VI) para a concentração de 150 mg/L. No lodo proveniente da AMCOA obteve uma redução de Cr (VI) maior do que o lodo do DMAE, este resultado era esperado, já que esta cultura era proveniente de um sistema de tratamento cujo efluente continha cromo em sua composição. Assim as duas culturas mistas utilizadas se mostraram promissoras nos testes iniciais em erlenmeyers.

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

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

Na Figura 4.3 está apresentado um foto com a formação do biofilme nas partículas.



Figura 4.3 - Material suporte com micro-organismos.

4.2- Planejamento Experimental

A Tabela 4.1 mostra os valores codificados e originais das variáveis de estudo e as respostas redução de Cr (VI) e COT. Observa-se nesta Tabela que a redução de Cr (VI) variou de 77,28% (experimento 6) a 100% (experimento 13). A remoção de COT variou de 37% (experimento 1) a 86,05% (experimento 12). Verifica-se também que os pontos centrais apresentaram uma variação pequena para todas as respostas indicando uma boa repetibilidade do processo. Os resultados de remoção de cromo se mostraram promissores, pois para concentração menores que 20 mg/L a redução foi maior que 90% e o experimento 14 com maior concentração de cromo (137,35 mg/L) a redução foi alta (85,23%). DERMOU *et al.* (2007) encontraram em seu estudo remoções de 100% para concentrações iniciais de cromo hexavalente de 5 e 30 mg/L, utilizando filtros biológicos com operação em batelada agitada em reciclo.

A Figura 4.4, mostra a coloração das amostras que foram tiradas do experimento 4, quando foi utilizado uma concentração 120 mg/L de cromo (VI) e ao final houve uma redução de 85,27%. O primeiro béquer representa a alimentação, o segundo a saída do filtro anaeróbico e o último béquer a saída do biofiltro aerado, ao final de 96 horas.

Tabela 4.1 – Variáveis utilizadas no DCC e suas respostas.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Redução de Cr (VI) (%)	Remoção de COT (%)
	Acetato de Sódio (g/L)	Cloreto de Amônio (g/L)	Cromo (mg/L)		
1	2 (-1)	0,2 (-1)	20 (-1)	95,83	37
2	2 (-1)	0,2 (-1)	120 (1)	85,1	50
3	2 (-1)	1 (1)	20 (-1)	98,46	64
4	2 (-1)	1 (1)	120 (1)	85,27	80,51
5	10 (1)	0,2 (-1)	20 (-1)	89,63	40,55
6	10 (1)	0,2 (-1)	120 (1)	77,28	55,19
7	10 (1)	1 (1)	20 (-1)	94,13	65,57
8	10 (1)	1 (1)	120 (1)	80,81	74,05
9	0,6 (- α)	0,6 (0)	70 (0)	84,21	54,14
10	11,412 (α)	0,6 (0)	70 (0)	79,86	57,87
11	6 (0)	0,06 (- α)	70 (0)	79,85	62,09
12	6 (0)	1,141 (α)	70 (0)	83,71	86,05
13	6 (0)	0,6 (0)	2,34 (- α)	100	40,02
14	6 (0)	0,6 (0)	137,35 (α)	85,23	55,45
15 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	89,36	82,57
16 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	88,8	79,88
17 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	87,4	83,53



Figura 4.4 – Foto ilustrativa do experimento 4 (2 g/L de acetato de sódio, 1 g/L de cloreto de amônio e 120 mg/L de Cr (VI)), após 96 horas. 1- Entrada (120 mg/L)

2- Saída do filtro anaeróbico (redução de 66,67%)

3- Saída do biofiltro aerado (redução de 85,27%)

4.2.1. Biorredução de Cr (VI)

A Tabela 4.2 mostra os coeficientes de regressão das variáveis e interações com parâmetros significativos e não significativos para a resposta redução de Cr (VI), bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos.

A partir desta análise foi obtida a Equação 4.1:

$$\text{Redução de Cr (VI) (\%)} = 87,08 - 2,46.X_1 - 1,75.X_1^2 + 1,38.X_2 - 1,89.X_2^2 - 5,97.X_3 + 4,03.X_3^2 + 0,65.X_1.X_2 - 0,22.X_1.X_3 - 0,43.X_2.X_3 \quad (4.1)$$

Tabela 4.2 – Regressão múltipla para redução de Cr (VI)

Variáveis e interações	Coefficiente de Regressão	Desvio	t(7)	p
Termo Independente	87,08370	1,238448	70,31681	0,000000
(X1)Conc. de Acetato Sódio(L)	-2,46067	1,397451	-3,52166	0,009706
Conc. de Acetato Sódio(Q)	-1,75089	1,843017	-1,90002	0,099203
(X2)Conc. de Cloreto de Amônio (L)	1,37654	1,397451	1,97007	0,089482
Conc. de Cloreto de Amônio (Q)	-1,89016	1,843017	-2,05116	0,079395
(X3)Conc. de Cromo (L)	-5,96607	1,397451	-8,53850	0,000060
Conc. de Cromo (Q)	4,02753	1,843017	4,37058	0,003272
X ₁ .X ₂	0,65375	1,687237	0,77494	0,463746
X ₁ .X ₃	-0,21875	1,687237	-0,25930	0,802864
X ₂ .X ₃	-0,42875	1,687237	-0,50823	0,626914
R²=0,94				

A Tabela 4.3 mostra os coeficientes de regressão das variáveis e interações com níveis de significância (p) menores que 10% para a resposta redução de Cr (VI), após a eliminação de parâmetros não significativos.

Os parâmetros não significativos, que foram desprezados para o nível de significância adotado foram todas as interações entre as variáveis.

Tabela 4.3 - Regressão múltipla apenas com variáveis significativas para redução de Cr (VI)

Variáveis e interações	Coefficiente de Regressão	Desvio	t(10)	p
Termo Independente	87,08370	1,102570	78,98244	0,000000
(X1)Conc. de Acetato Sódio(L)	-2,46067	1,244128	-3,95565	0,002705
Conc. de Acetato Sódio(Q)	-1,75089	1,640808	-2,13418	0,058607
(X2)Conc. de Cloreto de Amônio (L)	1,37654	1,244128	2,21286	0,051312
Conc. de Cloreto de Amônio (Q)	-1,89016	1,640808	-2,30394	0,043959
(X3)Conc. de Cromo (L)	-5,96607	1,244128	-9,59076	0,000002
Conc. de Cromo (Q)	4,02753	1,640808	4,90920	0,000615
R²=0,94				

A Equação 4.2 representa o modelo com as variáveis significativas codificadas para a resposta redução de Cr (VI).

$$\text{Redução de Cr (VI) (\%)} = 87,08 - 2,46.X_1 - 1,75.X_1^2 + 1,38.X_2 - 1,89.X_2^2 - 5,97.X_3 + 4,03.X_3^2 \quad (4.2)$$

O coeficiente de correlação (R^2) obtido após o ajuste foi de 0,94, indicando que os resultados foram explicados pela equação empírica proposta com 94% da variabilidade dos dados. Esses resultados indicam uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, expressos na Figura 4.5.

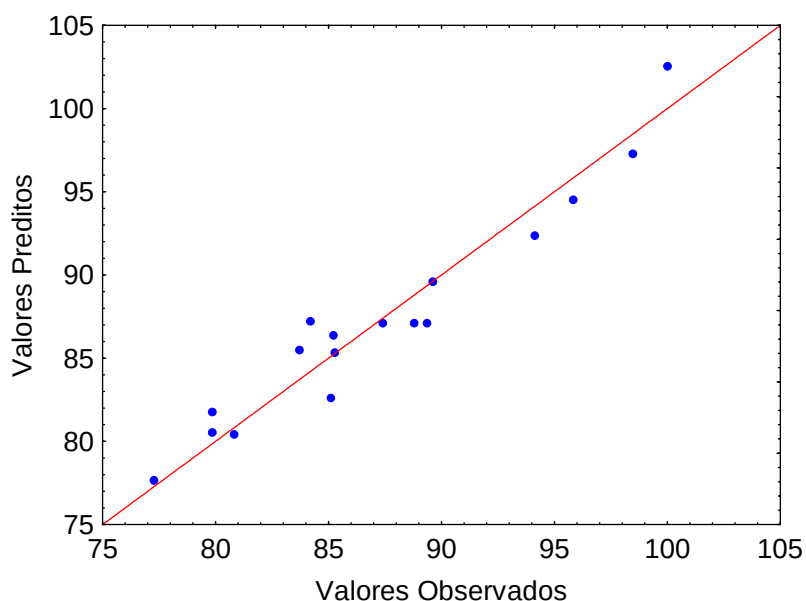


Figura 4.5 - Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).

Na Figura 4.6 observa-se que os erros de ajustamento se mostram independentes e normalmente distribuídos em torno da reta, o que indica normalidade para a resposta redução de Cr (VI).

Como o modelo foi significativo, foi possível construir as superfícies de resposta e definir regiões de interesse. A Figura 4.7 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de acetato sódio (X_1) e concentração de cloreto de amônio (X_2) para a remoção de Cr (VI). Por se tratar de um planejamento que visa otimizar três variáveis de processo, elas serão apresentadas graficamente duas a duas junto à resposta avaliada. Sendo assim, a Figura 4.8 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de acetato sódio (X_1) e concentração de Cromo (VI) (X_3), e a Figura 4.9 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função de concentração de cloreto de amônio (X_2) e concentração de Cromo (VI) (X_3).

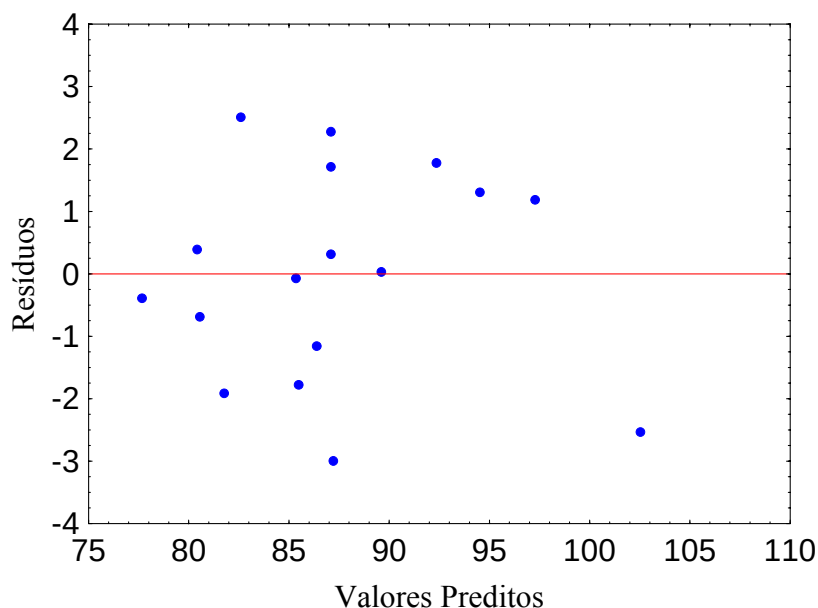


Figura 4.6 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).

Verifica-se na equação do modelo (Eq. 4.2), que o maior efeito na redução do Cromo (VI) foi a sua concentração, seguido da concentração de acetato e de cloreto de amônio. O maior efeito dessa variável, também pode ser observado nas Figuras 4.8 e 4.9. Nestas Figuras pode-se verificar que a região de alta concentração de cromo apresenta condição de mínima redução de Cromo (VI). Na Figura 4.7, pode-se observar que menores concentrações de acetato de sódio (0 a 6 g/L) e maiores de cloreto de amônio (0,5 a 1 g/L) favorecem a redução de Cromo (VI).

Na Figura 4.8 observa-se que no efeito combinado da concentração de acetato de sódio e da concentração inicial de Cr (VI), o acetato de sódio influencia pouco na redução do Cromo (VI), este fato deve estar relacionado ao maior efeito da variável concentração de cromo sobre a resposta estudada. DERMOU *et al.* (2005) analisou a quantidade de carbono para a redução de 33 mg/L de cromo hexavalente, e verificou que altas concentrações de carbono (390 mg/L) e baixas (20 mg/L) inibem a redução.

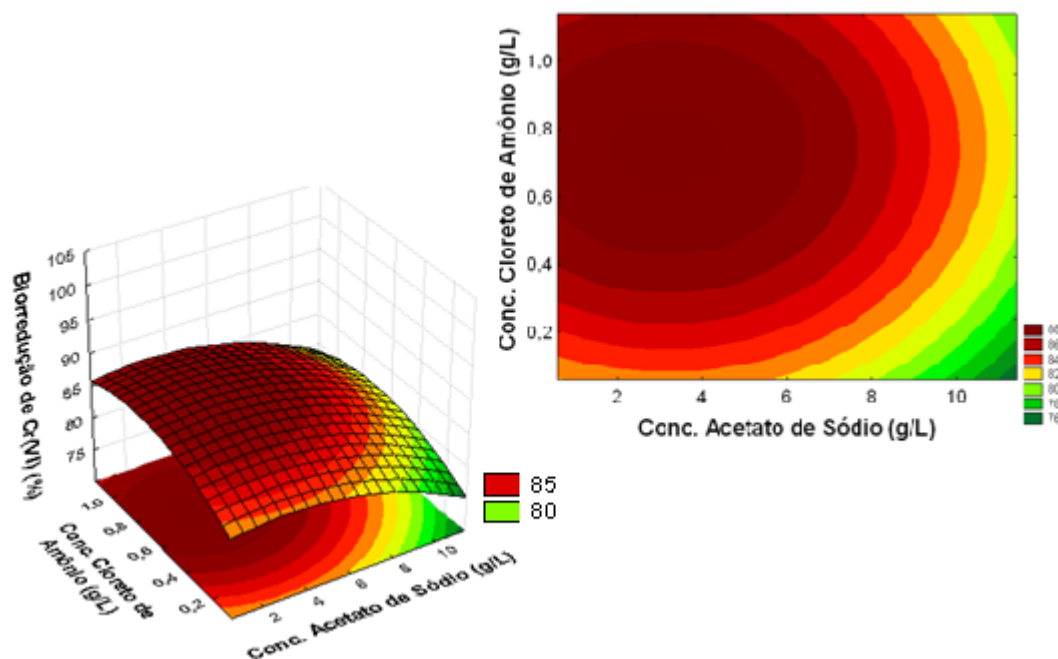


Figura 4.7 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. cloreto de amônio.

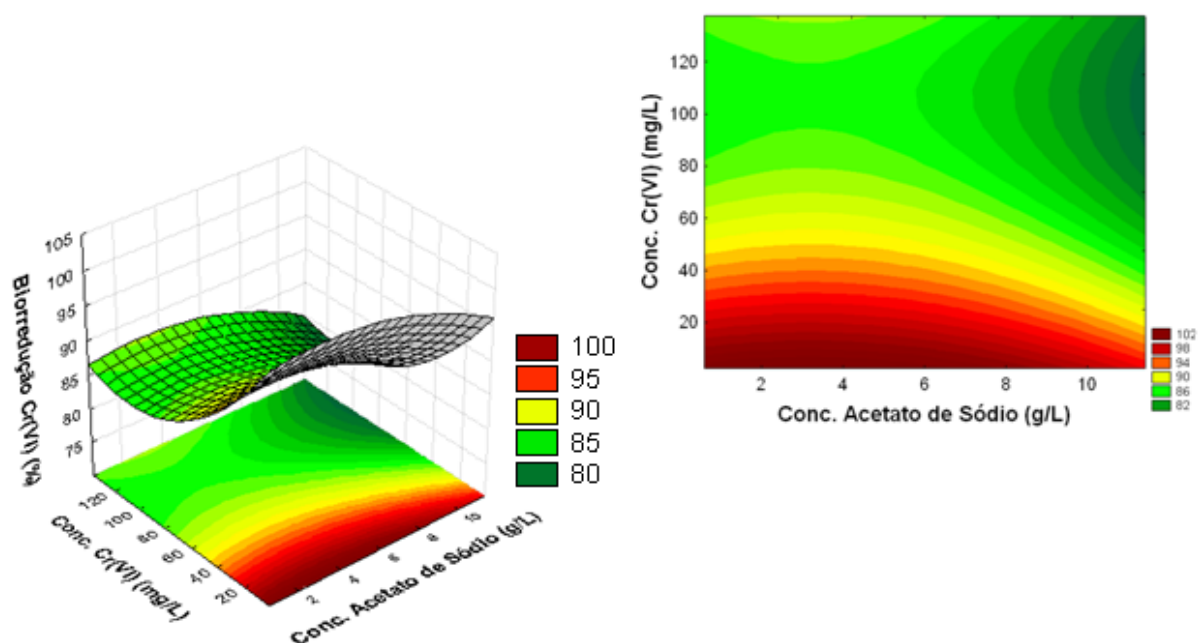


Figura 4.8 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. Cr (VI).

Da mesma forma, analisando a Figura 4.9, o efeito combinado da concentração de cloreto de amônio e da concentração inicial de Cr (VI), a concentração de cloreto de amônio influencia pouco na redução do Cromo (VI), este fato também deve estar relacionado ao maior efeito da variável concentração de cromo sobre a resposta estudada. Porém, nota-se nas Figuras 4.8 e 4.9 que há uma tendência de que menores concentrações de acetato de sódio e maiores de cloreto de amônio favorecem a redução de Cromo (VI). DERMOU *et al.* (2005) e DERMOU *et al.* (2007) usaram como fonte de nitrogênio em seus meios 1 g/L de NH_4Cl obtendo resultados significativos de redução de cromo (VI). CHEN e GU (2005) utilizaram 100 mg/L de NH_4SO_4 e também apresentaram bons resultados na redução de Cr (VI).

A discussão anterior mostra as vantagens da análise conjunta da influência das variáveis, utilizando o planejamento de experimento.

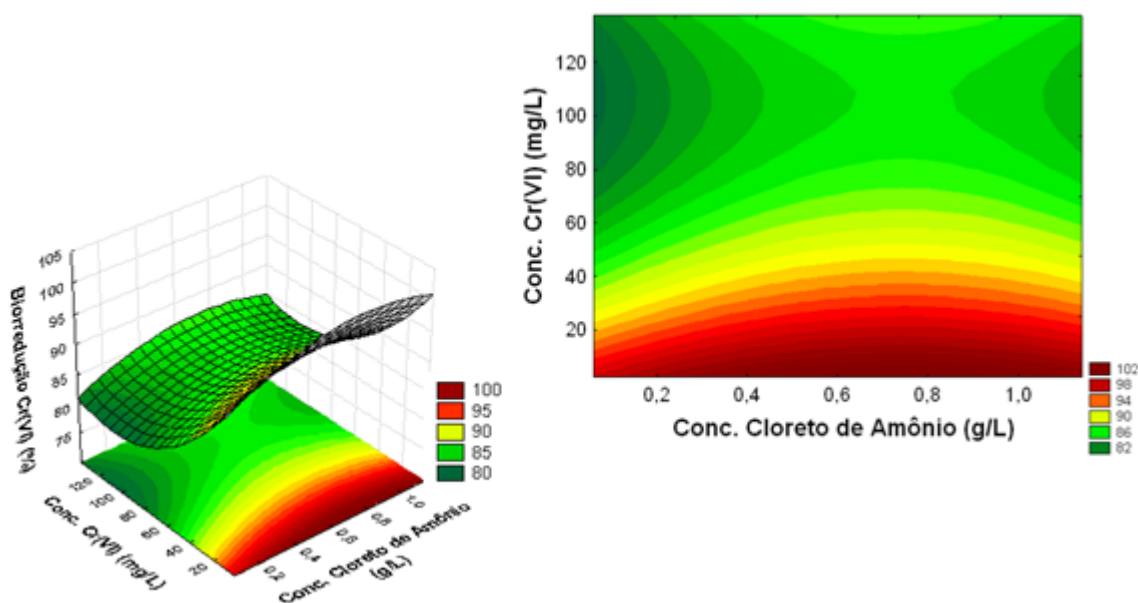


Figura 4.9 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta biorredução de Cr (VI) em função da conc. cloreto de amônio e da conc. Cr (VI).

4.2.2- Remoção de COT

A Tabela 4.4 mostra os coeficientes de regressão das variáveis e interações com parâmetros significativos e não significativos, além dos níveis de significância, desvio e valor do teste de *t de student* associado a cada um.

A Equação do modelo, considerando parâmetros significativos e não significativos é apresentado na Equação 4.3.

Após a eliminação dos parâmetros não significativos, com $p > 0,10$, foi obtida as seguintes relações apresentadas na Tabela 4.5. A equação resultante deste ajuste é apresentada pela Equação 4.4.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 77,91 + 0,76.X_1 - 9,10.X_1^2 + 11,47.X_2 + 0,77.X_2^2 + 6,30.X_3 - 13,62.X_3^2 - 1,70.X_1.X_2 - 0,80.X_1.X_3 - 0,33.X_2.X_3 \quad (4.3)$$

Tabela 4.4 - Regressão múltipla para a resposta remoção de COT

Variáveis e interações	Coefficiente de Regressão	Desvio	t(7)	p
Termo Independente	77,9078	3,511887	22,18402	0,000000
(X ₁)Conc. de Acetato Sódio(L)	0,7629	3,962774	0,38505	0,711635
Conc. de Acetato Sódio(Q)	-9,0994	5,226273	-3,48218	0,010236
(X ₂)Conc. de Cloreto de Amônio (L)	11,4742	3,962774	5,79099	0,000670
Conc. de Cloreto de Amônio (Q)	0,7670	5,226273	0,29353	0,777627
(X ₃)Conc. de Cromo (L)	6,3033	3,962774	3,18127	0,015463
Conc. de Cromo (Q)	-13,6162	5,226273	-5,21067	0,001238
X ₁ .X ₂	-1,7038	4,784527	-0,71219	0,499389
X ₁ .X ₃	-0,7987	4,784527	-0,33389	0,748243
X ₂ .X ₃	-0,3312	4,784527	-0,13847	0,893770
R²=0,92				

Tabela 4.5 - Regressão múltipla apenas com variáveis significativas para remoção de COT

Variáveis e interações	Coefficiente de Regressão	Desvio	t(12)	p
Termo Independente	78,4339	2,445999	32,06623	0,000000
(X ₁)Conc. de Acetato Sódio(Q)	-9,0994	4,233038	-4,29923	0,001033
(X ₂)Conc. de Cloreto de Amônio (L)	11,4742	3,209662	7,14978	0,000012
(X ₃)Conc. de Cromo (L)	6,3033	3,209662	3,92772	0,002007
Conc. de Cromo (Q)	-13,6162	4,233038	-6,43329	0,000032
R²=0,91				

A Equação 4.4 representa o modelo com as variáveis significativas codificadas para remoção de COT.

$$\text{Remoção de COT (\%)} = 78,43 - 9,10.X_1^2 + 11,47.X_2 + 6,30.X_3 - 13,62.X_3^2 \quad (4.4)$$

O coeficiente de regressão (R^2) obtido após o ajuste foi de 0,91, indicando que a equação empírica proposta reproduz com fidelidade os resultados obtidos experimentalmente. Esses resultados indicam excelente concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, como mostra a Figura 4.10.

Verifica-se na equação do modelo (Eq. 4.4), que o maior efeito na remoção de COT foi a concentração de cloreto de amônio, seguido da concentração cromo (VI).

Os parâmetros não significativos eliminados nesse caso foram as interações entre as variáveis $X_1.X_2$, $X_1.X_3$ e $X_2.X_3$, concentração de acetato de sódio (linear - X_1) e concentração de cloreto de amônio (quadrado - X_2^2), que apresentaram $p > 0,1$.

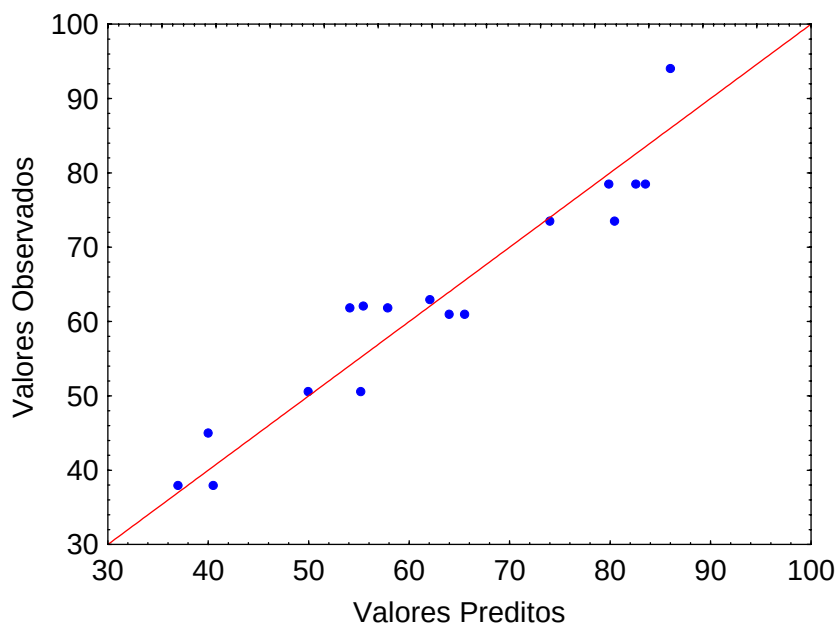


Figura 4.10 - Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT.

Observando a Figura 4.11, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição.

Nesse caso, foi possível, construir as superfícies de resposta e definir a região de interesse. A Figura 4.12 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração acetato de sódio (X_1) e da concentração cloreto de amônio (X_2) para remoção de COT.

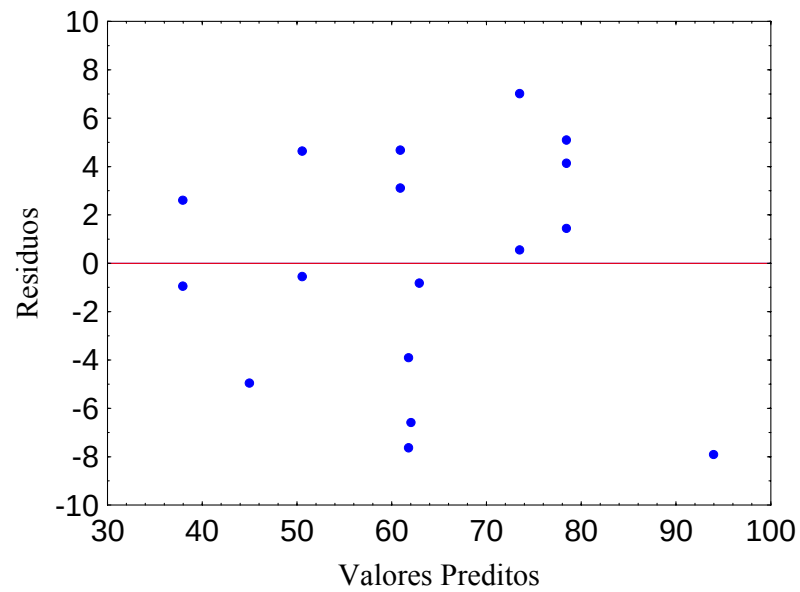


Figura 4.11 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT.

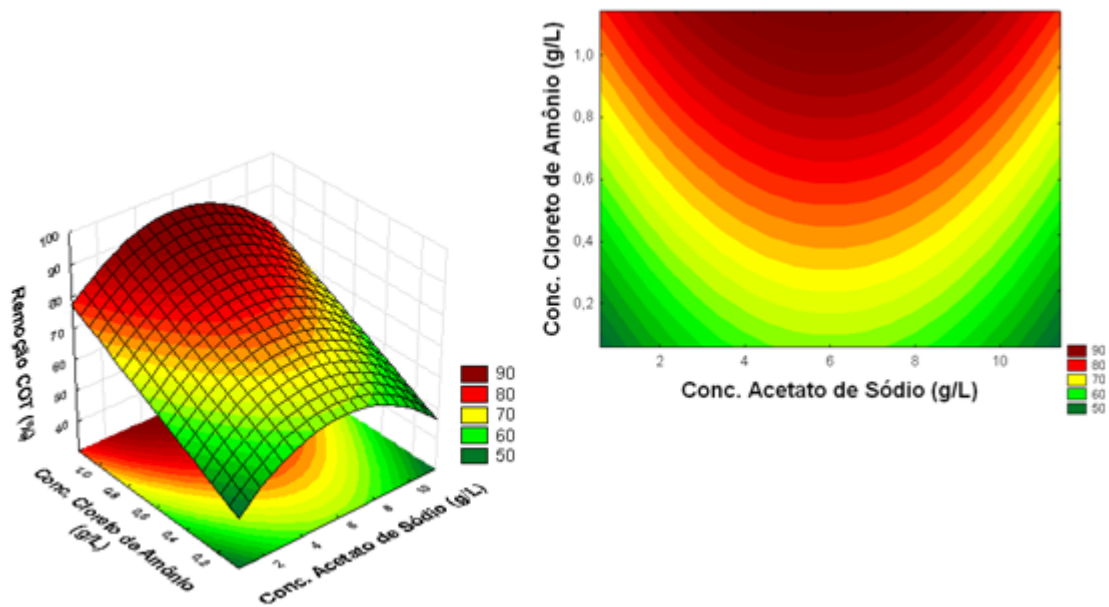


Figura 4.12 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. cloreto de amônio e da conc. acetato de sódio.

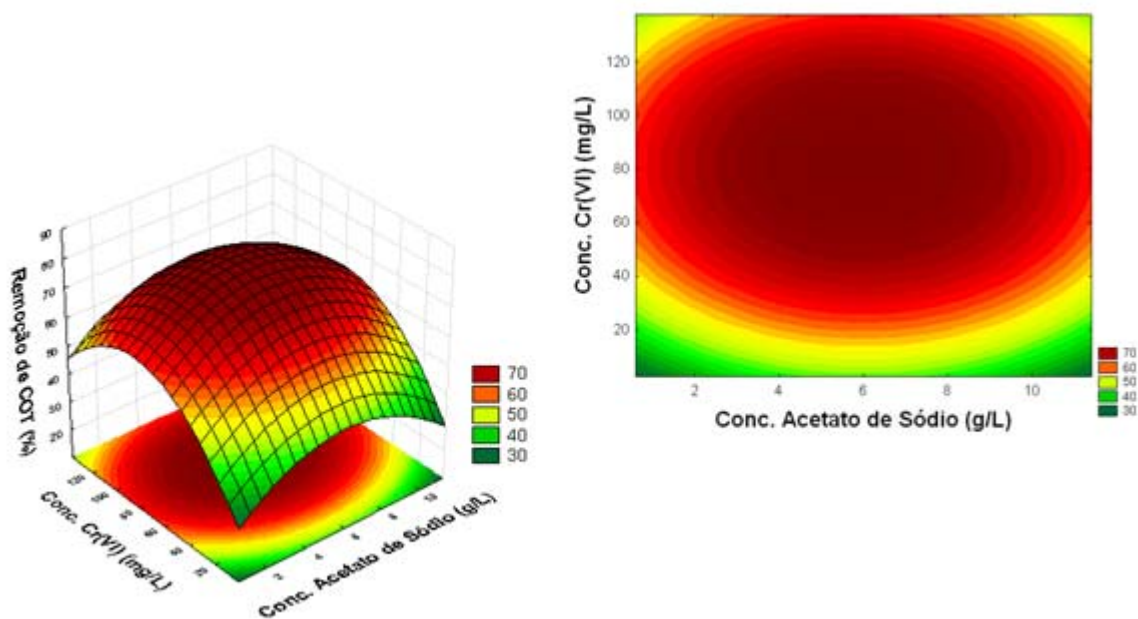


Figura 4.13 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. acetato de sódio e da conc. de Cr (VI).

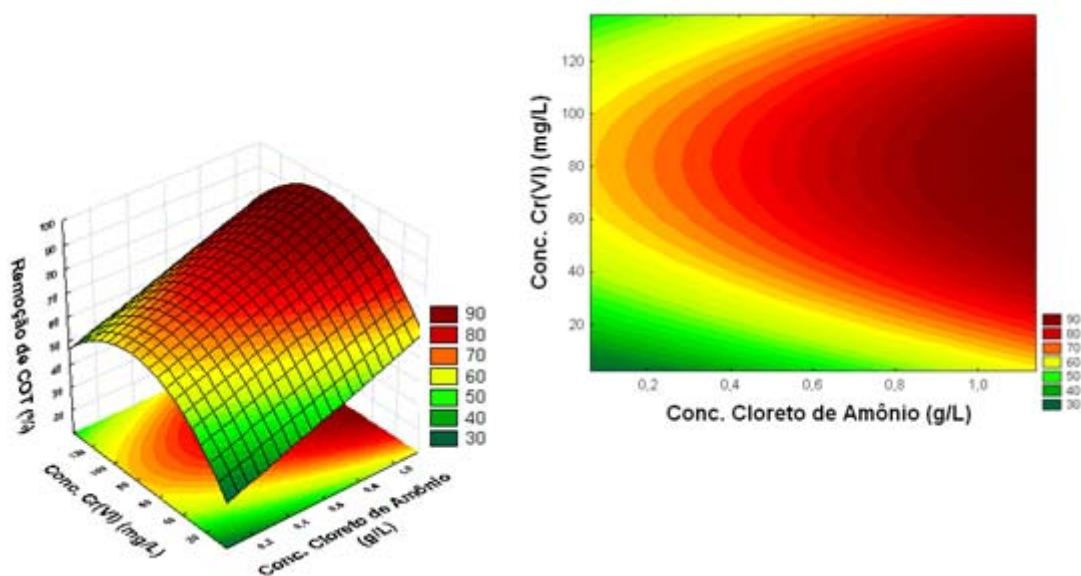


Figura 4.14 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. de cloreto de amônio e da conc. de Cr (VI).

A Figura 4.13 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de acetato de sódio (X_1) e da concentração de cromo (VI) (X_3) para a remoção de COT. A Figura 4.14 mostra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de cloreto de amônio (X_2) e da concentração de cromo (VI) (X_3) para a remoção de COT.

Analisando as curvas de contorno das Figuras 4.12 e 4.13 definiu-se a faixa de concentração de acetato de sódio que maximiza a remoção de COT. A curva de contorno da Figura 4.12, que representa o efeito da concentração de acetato de sódio em sinergismo com a concentração de cloreto de amônio indica que para a maximização da resposta em questão, deve-se utilizar uma concentração de acetato de sódio que esteja na faixa de 4 a 8 g/L. O efeito combinado da concentração de acetato de sódio e da concentração de Cromo (VI) (Figura 4.13) indica que a faixa de concentração de acetato de sódio deve ser próxima de 6 g/L. Buscando-se uma faixa que satisfaça ambos os efeitos combinados, pode-se afirmar que, para maximização da remoção de COT na região experimental adotada, a concentração de acetato de sódio deve ser na faixa de 4 a 8 g/L.

Da mesma forma, a partir das curvas de contorno das Figuras 4.12 e 4.14 definiu-se a faixa de concentração inicial de cloreto de amônio que maximiza a remoção de COT na região experimental trabalhada. O efeito combinado da concentração de cloreto de amônio e do acetato de sódio (Figura 4.12) indica que a faixa de concentração de cloreto de amônio do processo deve ser maior que 0,8 g/L. O efeito da concentração de cloreto de amônio em sinergismo com a concentração de cromo (VI) (Figura 4.14) indica que, para a maximização da remoção de COT, deve-se iniciar o tratamento com uma concentração de cloreto de amônio maior que 0,8 g/L. Assim a concentração inicial cloreto de amônio maior que 0,8 g/L satisfaz ambos efeitos.

Com o objetivo de se definir a concentração inicial de cromo (VI) que maximiza a remoção de COT, foi realizada a análise das curvas de contorno das Figuras 4.13 e 4.14. De acordo com a Figura 4.13, a remoção de COT apresentou melhores resultados quando a concentração de cromo (VI) encontra-se entre 60 e 100 mg/L. Pela Figura 4.14, que avalia a concentração inicial de cromo (VI) com a concentração inicial de cloreto de amônio, conclui-se que esta variável deve estar entre 60 e 100 mg/L, sendo esta concentração satisfeita em ambos efeitos. Este fato mostra que para a faixa de concentrações de cromo (VI) estabelecida anteriormente não ocorre redução na remoção de COT, justificando a utilização de uma concentração inicial de cromo (VI) maior no teste de reprodutibilidade.

4.2.3. Análise de forma conjunta da Biorredução de Cr (VI) e da Remoção de COT

Analisando de forma conjunta as duas respostas redução de cromo (VI) e remoção de COT, tem-se que o acetato de sódio está na faixa de 4 a 6 g/L, concentração de cloreto de amônio entre 0,8 a 1 g/L. Assim para a reprodução dos resultados, foram escolhidas as

seguintes condições: 6 g/L de acetato de sódio e 1 g/L de cloreto de amônio. A escolha destas condições foi baseada no fato de não faltar nutrientes para as células, o que poderia prejudicar a redução de Cromo (VI), por outro lado na indústria foi verificado que o efluente apresenta COT acima de 1000 mg/L e esta concentração era obtida quando utiliza-se acetato de sódio na faixa máxima da otimização (6 g/L). A escolha da concentração de cromo hexavalente foi de 120 mg/L, com o objetivo de verificar a reprodução dos resultados em condições mais próximas as concentrações dos efluentes industriais.

Visando verificar a reprodutibilidade dos resultados foi realizado experimento nas condições mencionadas anteriormente (6 g/L de acetato de sódio, 1 g/L de cloreto de amônio e 120 mg/L de cromo (VI)). Para comparação foram substituídos os valores anteriores na forma codificada nas Equações 4.2 e 4.4 que representam os modelos para a redução de cromo (VI) e para a remoção de COT obteve-se 84,7% e 83,6%, respectivamente.

Os resultados experimentais mostram que após 96 horas de operação na condição (6 g/L de acetato de sódio, 1 g/L de cloreto de amônio e 120 mg/L de cromo (VI) de Cromo (VI) a redução de cromo (VI) foi de 100% e a remoção de COT foi de 79 %, respectivamente. Este fato contribuiu também para a escolha dessas concentrações para o estudo cinético.

O resultado experimental de remoção de COT foi próximo ao obtido aplicando o modelo, porém a redução de cromo (VI) foi inferior ao obtido experimentalmente. Este fato pode esta relacionado com o aumento da microbiota nos reatores após a realização do planejamento. Após o término dos experimentos do planejamento a concentração de biomassa nos reatores era de 5,5 g/L e antes de iniciar os testes de reprodutibilidade, verificou-se experimentalmente que a concentração de biomassa era próxima de 7,5 g/L. Neste período o reator foi alimentado apenas com o meio nutriente. Assim, após terminar os testes de reprodutibilidade o reator foi alimentado por mais 30 dias apenas com o meio nutriente, visando verificar se haveria alteração na concentração de biomassa, mas notou-se que esta concentração permaneceu em aproximadamente $7,5 \pm 0,3$ mg/L. Portanto, na etapa de cinética optou-se por trabalhar com a concentração inicial de biomassa entorno de 7,5 g/L nos reatores, visando melhor comparação dos resultados obtidos.

4.3- Distribuições tempos de Residência

Conforme descrito no item 3.8, os experimentos iniciaram com a injeção de traçador na entrada do reator por meio de um degrau positivo. A curva de distribuição cumulativa para

o tempo médio de residência utilizado no conjunto dos biofiltros na forma adimensional pode ser visualizada na Figura 4.15.

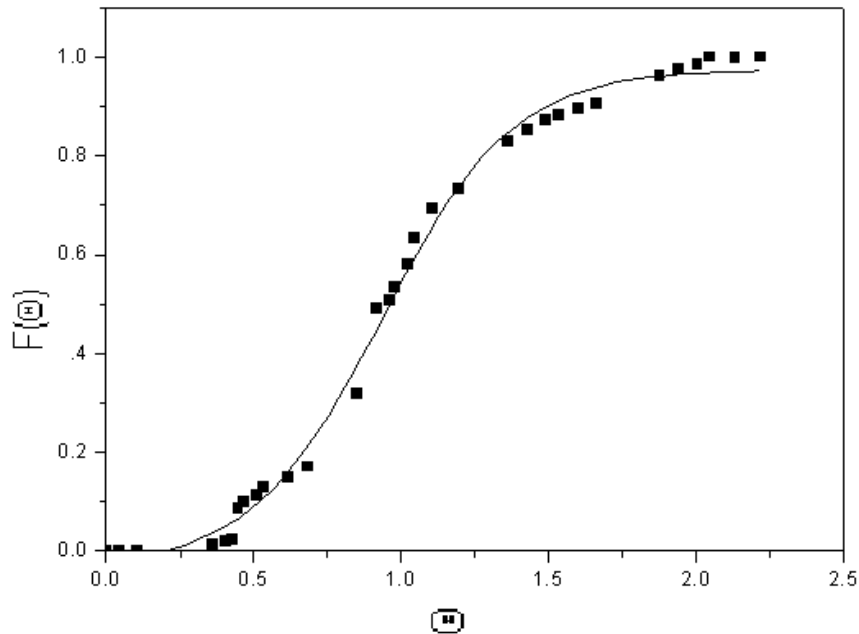


Figura 4.15- Distribuição cumulativa adimensional: os pontos representam os dados experimentais e a linha o modelo sigmóide ajustado para cálculo de $E(\Theta)$.

A distribuição cumulativa forneceu a curva $E(\Theta)$ (derivada primeira da função $F(\Theta)$) necessária ao cálculo da variância e consequentemente do coeficiente de dispersão axial. A curva $E(\Theta)$ para os dois biofiltros na condição estudada está representada na Figura 4.16.

A partir da curva de distribuição cumulativa, calculou-se o tempo médio de residência real considerando a área acima da curva definida por $F(\Theta)$ em função de Θ . Os valores obtidos para este parâmetro foi comparado com o tempo de residência teórico definidos pela razão entre o volume e vazão, conforme Equação 3.6 (FOGLER, 1999).

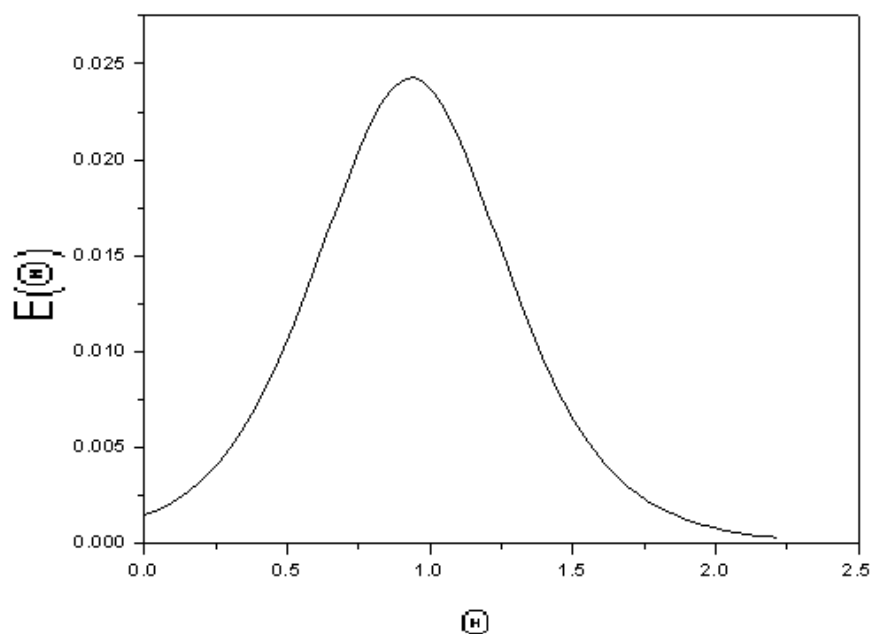


Figura 4.16- Curva de distribuição tempo de residência $E(\Theta)$ para o conjunto de biofiltros operando em série.

As variâncias para cada experimento foram calculadas utilizando a Equação 3.7 e o número de dispersão axial pela Equação 3.9. Na Tabela 4.6 encontram-se os valores estimados para os tempos de residência (τ), variância (σ_θ^2), Peclet (Pe) e número de dispersão (ND).

Tabela 4.6 – Valores estimados para os parâmetros tempos médios de residência, variância, Peclet e número de dispersão axial.

$\tau_{teo} \text{ (h)}$	$\tau \text{ (h)}$	Desvio	σ_θ^2	Pe	ND
47,95	46,89	2,21%	$1,383 \times 10^{-1}$	13,38	$7,472 \times 10^{-2}$

De acordo com a Tabela 4.6, os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR foi de 2,21 % para o conjunto filtro anaeróbio e biofiltro aerado indicando um comportamento próximo ao ideal para os biofiltros utilizados, uma vez que estes desvios são característicos de formação de curtos-circuitos “by-pass” no reator. Assim, este escoamento teve pouca formação de curtos-circuitos, este fato também pode ser visualizado no comportamento das distribuições cumulativas (Figura 4.15).

A sequência dos biofiltros (reator anaeróbio + biofiltro aerado submerso), Figura 4.16, apresentou escoamento disperso com número de dispersão de $7,472 \times 10^{-2}$ mostrando que o conjunto dos biofiltros apresenta pouco comportamento de mistura.

4.4- Cinética

4.4.1- Concentração Cromo, Carbono Orgânico Total (COT) e Sólidos Solúveis Voláteis (SSV) em função do tempo

Os dados experimentais determinados foram obtidos para 3 diferentes concentrações iniciais de Cromo (VI), expressos em termos das concentrações de Cromo ((VI) e Total) e COT na saídas dos leitos, anaeróbio e aeróbio, em função do tempo, dispostos em gráficos.

Os resultados de SSV em função do tempo são apresentados em Tabelas.

4.4.1.1 – Caso 1: Concentração inicial de alimentação de 120 mg/L de Cr VI

A Figura 4.17 mostra a redução de cromo (VI), a remoção de cromo total empregando reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo de operação, utilizando a entrada do processo a concentração de acetato de sódio de 6 g/L, de cloreto de amônio de 1 g/L e de cromo (VI) de 120 mg/L.

Observa-se na Figura 4.17, que após 168 horas de operação a redução de Cromo (VI) e a remoção de cromo total na saída do reator aeróbio foi de 100%, para a concentração inicial de Cromo (VI) de 120 mg/L. Este fato mostra que a escolhas das condições de operação a partir dos resultados obtidos no planejamento de experimento foi satisfatória.

A Figura 4.17, mostra também que após 76 horas de operação a saída de cromo (VI) no reator anaeróbio permaneceu estável em torno de 33 mg/L e que após 96 horas a saída de cromo total também permaneceu estável em torno de 40 mg/L. Este comportamento mostra que a maior parte do cromo encontra-se dentro do reator e pode estar nas seguintes formas: adsorvida (Cr (VI) e Cr (III)), precipitada e bioacumulada, no suporte, na membrana celular e no material produzido pelos micro-organismos. O fato é que o reator não saturou durante este tempo de operação. Como a concentração de cromo que entrava no reator aeróbio era pequena, era de se esperar que a remoção deste último fosse de 100%, como ocorreu. Vale ressaltar que foi a primeira corrida nos reatores com concentração de cromo (VI) de 120 mg/L

a longo prazo, este fato pode ter contribuído para a manutenção do cromo (III), possivelmente na forma precipitada dentro do reator, por um maior período do tempo de operação. Acredita-se que utilizando um tempo maior de operação deve-se atingir a saturação do reator. Assim, pretende-se trabalhar com essa mesma concentração de cromo, após corrida nos reatores utilizando concentrações maiores de cromo e que ele tenha sofrido saturação visando verificar se este comportamento será repetido.

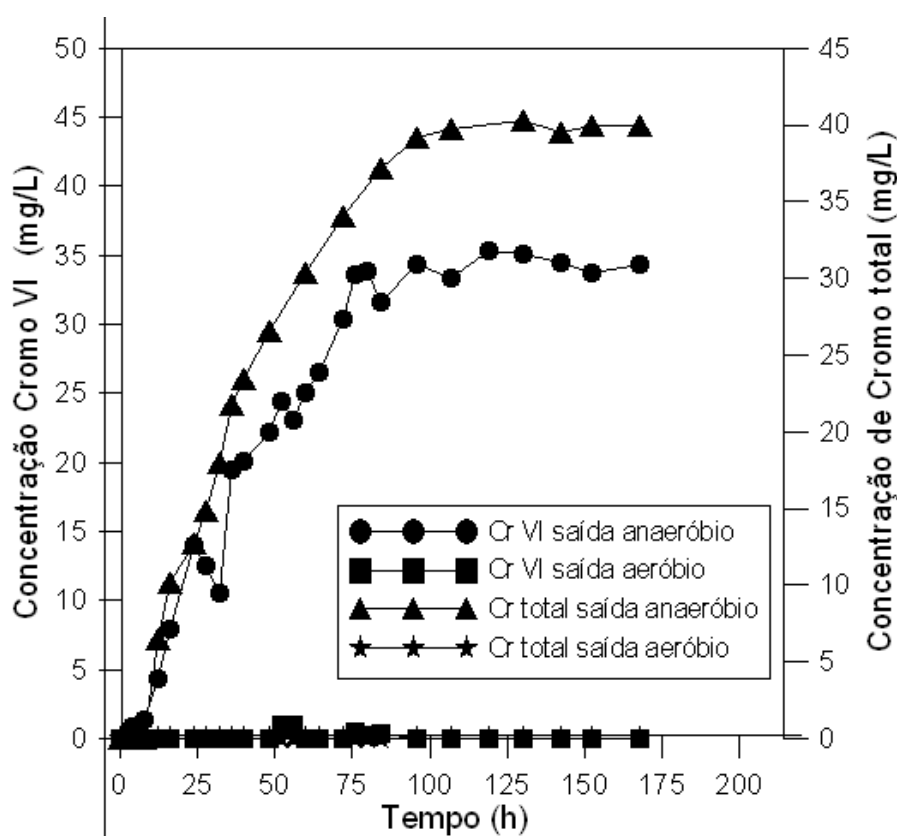


Figura 4.17 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo na saída dos reatores anaeróbico e aeróbico. (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L)

A Figura 4.18 e a Tabela 4.7 mostram a concentração de COT e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em função do tempo, respectivamente, utilizando os mesmos reatores e condições iniciais mencionadas anteriormente.

Observa-se na Figura 4.18 que a remoção de COT estabilizou em 80% a partir de 130 horas de operação no reator anaeróbico e em 87% a partir de 142 horas no reator aeróbico. Nota-se também que, relativamente a concentração de entrada em cada reator a redução da carga orgânica foi maior no reator anaeróbico, este fato pode estar relacionado a maior carga

orgânica de cromo recebida por este reator que levou a maiores necessidades nutricionais da célula, por outro lado a Tabela 4.7, mostra que a concentração de célula nos dois reatores permaneceram aproximadamente constantes e estáveis, o que mostra que esses nutrientes não foram utilizados para o crescimento celular. Outro fato que reforça esta hipótese é que a estabilização da remoção de carga orgânica ocorreu após um tempo de operação maior do que a estabilização da remoção de cromo, este fato mostra que a atividade celular estava voltada para a remoção desse metal e não para o crescimento da biomassa. Vale ressaltar que os dois reatores apresentaram concentrações celulares iniciais muito próximas e este fato foi estimulado pelo autor desta dissertação, visando uma melhor comparação entre o comportamento dos dois reatores. Por outro lado, nota-se que não houve crescimento celular em nenhum dos reatores e que a redução de cromo (VI) foi de 100%, isto ocorreu porque os micro-organismos já estavam bem adaptados ao cromo (VI) e aos nutrientes presentes no meio, por outro lado o reator aeróbio recebia aeração intermitente, o que deve ter contribuído para que não ocorresse um aumento da microbiota presente no mesmo.

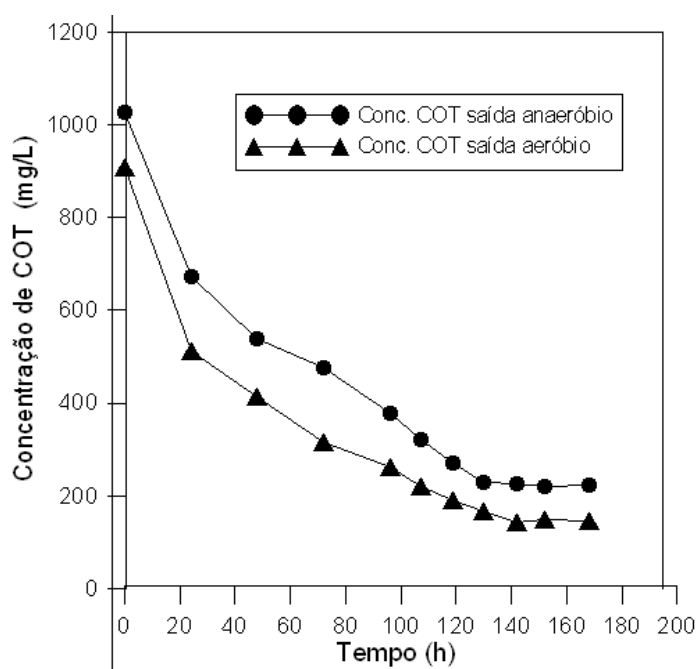


Figura 4.18 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbio e aeróbio (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L).

Outro fato que deve ser ressaltado é que o metabolismo da cultura mista é bastante interessante, pois as cepas trabalham de forma consorciada, isto é, o produto metabólico de uma pode ser substrato para a outra e este comportamento contribui tanto para o melhor

funcionamento das cepas presentes na microbiota que apresentam capacidade de redução do cromo (VI) e de bioissorção do cromo, como também das cepas presentes que promovem diretamente apenas a redução da carga orgânica.

Devido aos bons resultados obtidos na cinética com a concentração inicial de cromo (VI) de 120 mg/L, optou-se por realizar a cinética com uma concentração de 150 mg/L. Esta opção foi reforçada pela idéia de trabalhar em condições mais agressivas e que fosse possível atingir a saturação do reator em um menor tempo de operação.

Tabela 4.7 – Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 120 mg/L).

Horas	anaeróbio (g/L)	aeróbio (g/L)
0	7,58	7,52
12	7,53	7,53
24	7,54	7,54
36	7,63	7,53
48	7,41	7,52
72	7,23	7,53
84	7,3	7,52
96	7,21	7,51
107	6,98	7,58
119	7,22	7,52
130	6,98	7,48
142	7,27	7,47
152	7,07	7,42
168	7,17	7,57

4.4.1.2- Caso 2: Concentração inicial de alimentação de 150 mg/L de Cr (VI)

A Figura 4.19 mostra a redução de cromo (VI), a remoção de cromo total empregando reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo de operação, utilizando a entrada do

processo a concentração de acetato de sódio de 6 g/L, de cloreto de amônio de 1 g/L e de cromo (VI) de 150 mg/L.

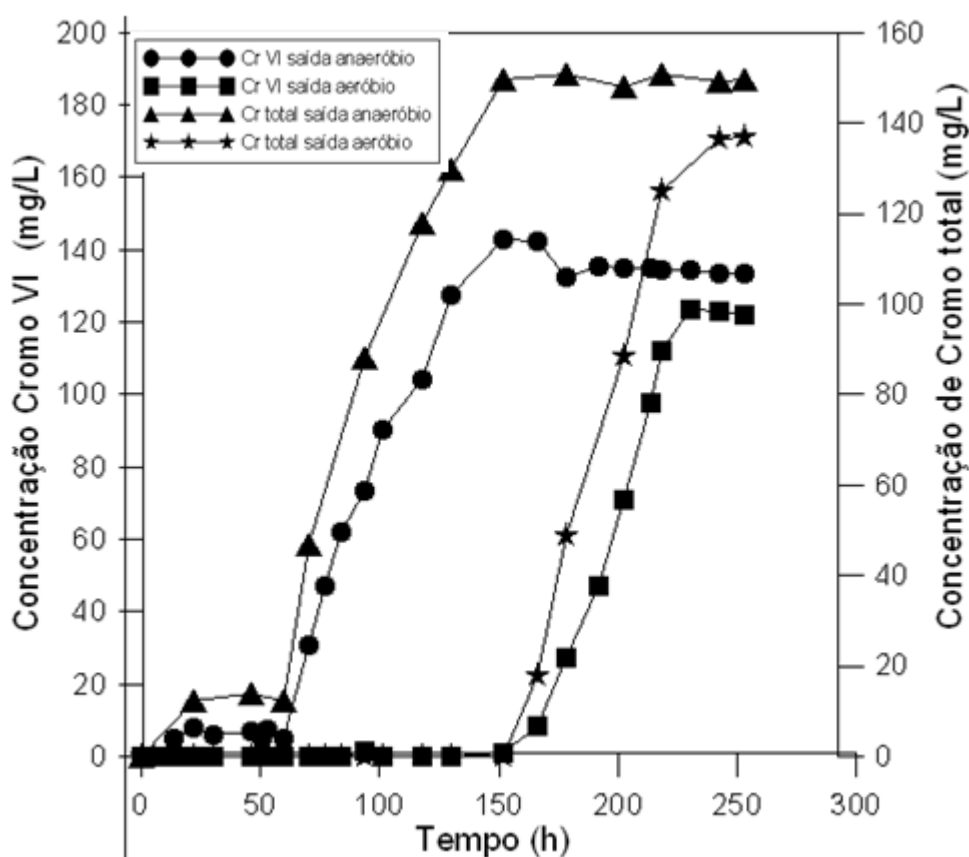


Figura 4.19 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbico e aeróbico (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 150 mg/L).

A Figura 4.19, mostra que a partir de 60 horas começou a ocorrer aumento na concentração de cromo (VI) e do cromo total na saída do reator anaeróbico e que no reator aeróbico este fato ocorreu a partir 166 horas. Outro comportamento interessante foi que a saída do cromo (VI) e de cromo total começou a aumentar no reator aeróbico quando a saída do anaeróbico já havia atingido o máximo, isto é quando ocorreu a saturação do reator anaeróbico. Observa-se também que na saída do primeiro reator a concentração de cromo (VI) estabilizou em 134 mg/L e de cromo total em 150 mg/L, após 150 horas de operação. Este fato mostra que após a saturação do reator os micro-organismos presentes ainda continuam a converter parte do cromo (VI) em cromo (III). A saída do segundo reator mostra que após 220 horas a concentração de cromo (VI) manteve entorno de 120mg/L e do cromo total, após 240 horas em 136 mg/L. O resultado mostra que o segundo reator não chegou a saturação total do cromo (VI) e do cromo total, provavelmente se houvesse operado o reator por mais tempo ele teria retornado a contração de cromo total igual a da entrada, isto é a saturação total.

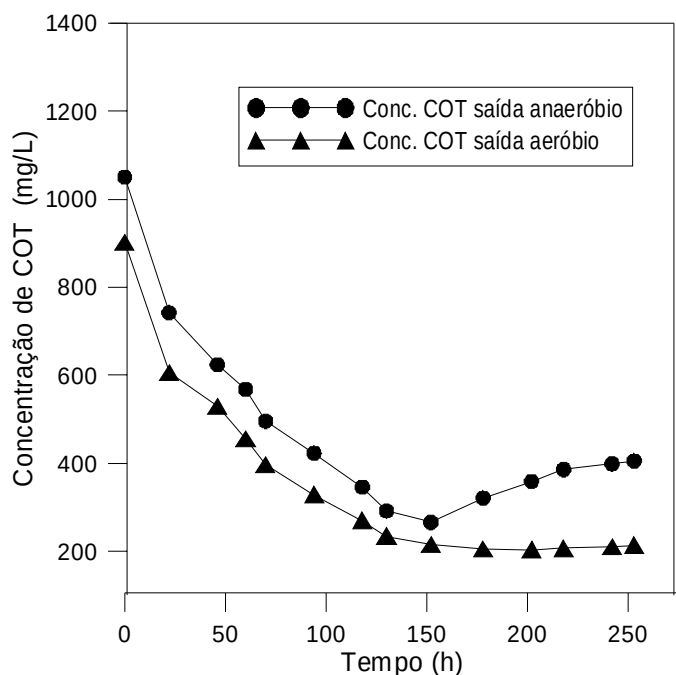


Figura 4.20 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbico e aeróbico (condição: acetato de sódio 6g/L, cloreto de amônio 1g/L e cromo (VI) 150 mg/L).

A Figura 4.20 e a Tabela 4.8 mostram a concentração de COT e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em função do tempo, respectivamente, utilizando os mesmos reatores e condições iniciais mencionadas anteriormente.

A Figura 4.20 mostra que a remoção de COT no reator anaeróbico diminuiu até 150 horas de operação e que após esse tempo esta variável começou a aumentar, coincidindo com o tempo de saturação do reator em termo de remoção de cromo. A Tabela 4.8, mostra que em 152 horas de operação ocorreu uma redução acentuada nos SSV. Estes comportamentos indicam que com a saturação de remoção de cromo no reator anaeróbico ocorreu morte e lise celular. Este fato mostra que alguns micro-organismos presentes na cultura mista não conseguiram alimentar dos nutrientes presentes no efluente e foram eliminados, permanecendo apenas os micro-organismos capazes de se alimentar dessas frações. Porém é interessante observar na Tabela 4.8, que a concentração de biomassa volta a estabilizar e que o aumento do COT (Figura 4.20) torna-se cada vez menor, indicando que o reator deve atingir um novo estado de equilíbrio em relação a estas variáveis. Este fato dever estar relacionado a alterações no metabolismo da microbiota presente no reator visando uma nova adaptação as condições do reator. Este comportamento mostra mais uma vez a importância de trabalhar com cultura mista, pois além de evitar os problemas relacionados com a contaminação da cultura, o que reduz os custos de higienização e manutenção do processo, este tipo de cultura

por trabalhar de forma consorciada, apresenta maiores facilidades de readaptação do mecanismo de metabolismo celular, evitando que o reator entre em colapso.

Tabela 4.8 – Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo (condição: acetato de sódio 6 g/L, cloreto de amônio 1 g/L e cromo (VI) 150 mg/L).

Horas	anaeróbio (g/L)	aeróbio (g/L)
0	7,37	7,57
14	7,39	7,59
22	7,29	7,29
30	7,31	7,31
46	7,41	7,41
60	7,28	7,28
70	7,22	7,22
84	7,19	7,20
94	7,02	7,17
118	6,87	7,19
130	6,71	7,15
152	5,47	7,17
178	5,38	6,91
202	5,22	6,83
218	5,13	6,77
242	5,19	6,55
253	5,17	6,53

Para o reator aeróbio a Figura 4.20 mostra que a partir de 150 horas a remoção de COT manteve estável e a Tabela 4.8, mostra que a partir desse tempo a concentração celular diminui um pouco e esta variável volta a estabilizar em 240 horas de processo. Por outro lado, como mencionado anteriormente, a partir de 150 horas é que começa a aumentar a saída de cromo (VI) e de cromo total neste reator. Este fato indica que a medida que vai ocorrendo o processo de saturação dos reatores, problemas difusionais tornam-se mais intensos o que pode ter contribuído também pela redução do SSV. Neste reator também pode ter ocorrido uma adaptação no metabolismo celular, pois a concentração de biomassa também estabilizou. Outro fato interessante e que colabora com a hipótese anterior é que mesmo com o aumento

da carga orgânica no segundo reator após 150 horas de operação a remoção de COT manteve-se estável, mostrando que o segundo reator ainda conseguiu manter o sistema estável durante o tempo de operação.

Os resultados obtidos com a concentração inicial de cromo de 150 mg/L, estimularam o estudo cinético para uma concentração ainda maior, no caso optou-se por 180 mg/L, visando aumentar a concentração de cromo de 30 em 30 mg/L..

4.4.1.3- Caso 3: Concentração inicial de alimentação de 180 mg/L de Cr (VI)

A Figura 4.21 mostra a redução de cromo (VI), a remoção de cromo total empregando reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo de operação, utilizando a entrada do processo a concentração de acetato de sódio de 6 g/L, de cloreto de amônio de 1 g/L e de cromo (VI) de 180 mg/L.

A Figura 4.21 mostra que a redução de cromo (VI) e a remoção de cromo total começou após 24 horas de processo no reator anaeróbio e no reator aeróbio iniciou a partir de 50 horas de processo. Os resultados mostram que após 190 horas de processo a concentração de cromo (VI) que sai do reator anaeróbio permanece constante e igual a 170 mg/L e no reator aeróbio igual a 160 mg/L após 200 horas de operação. A concentração de cromo total na saída do anaeróbio é igual ao da entrada do processo (180 mg/L) após 190 horas de operação e no aeróbio após 225 horas. Observa-se que maiores concentrações de cromo proporcionaram saídas de cromo em menor tempo de operação do sistema e que na concentração de cromo de 180 mg/L na saída do reator aeróbio (segundo reator) foi igual a concentração de entrada, fato que ainda não havia ocorrido para o tempo de operação estudado. Assim o tempo de saturação dos reatores para esta concentração de cromo foi também foi menor. Este comportamento mostra que dependendo da concentração de cromo no efluente, pode-se trabalhar com sistemas de reatores em série, pois a saída do reator aeróbio para a concentração de 150 mg/L começou após 166 horas (7 dias) de operação. Para não ocorrer a saturação dos reatores, pode-se trabalhar com processo de reposição microbiana, nos reatores que estariam recebendo alta carga de cromo, após um tempo de operação a ser avaliado, pois os resultados com 120 mg/L de concentração inicial de cromo (VI), mostram que esse tempo seria muito longo. Este comportamento sugere também que este processo pode ser viável com a utilização de reatores em série e em paralelo. A redução do tempo necessário para a saída de cromo do

processo e de saturação dos reatores com o aumento da concentração de cromo era esperado, pois a concentração de biomassa disponível para a adsorção de cromo e a redução do cromo (VI), nos dois experimentos foi próxima, conforme mostra as Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9.

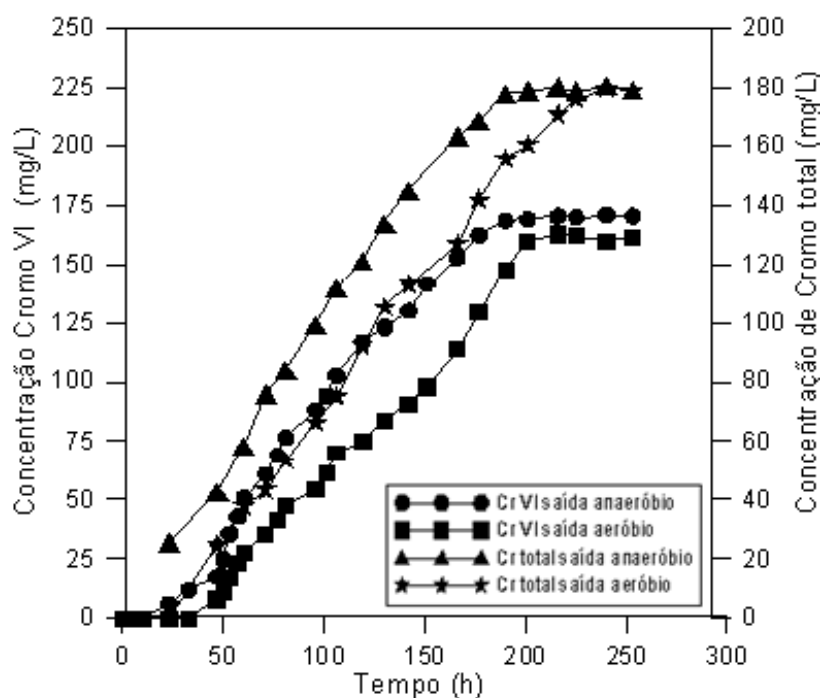


Figura 4.21 – Valores da concentração de cromo (VI) e cromo total em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbico e aeróbico (condição: acetato de sódio 6 g/L, cloreto de amônio 1 g/L e cromo (VI) 180 mg/L).

A Figura 4.22 e a Tabela 4.9 mostram a concentração de COT e a concentração de sólidos solúveis voláteis (SSV) em função do tempo, respectivamente, utilizando os mesmos reatores e condições iniciais mencionadas anteriormente.

Os resultados da cinética da concentração de COT (Figura 4.22) mostram que até 150 horas no reator anaeróbico e anaeróbico ocorre redução de COT e que após 180 horas na saída do reator aeróbico começa o ocorrer aumento na concentração de COT e esta concentração estabiliza em 240 horas de operação. No reator anaeróbico após 150 horas já começa a aumentar a concentração de COT e após 225 horas o aumento desta variável torna-se cada vez menor tendendo também a estabilização. Este comportamento pode ser explicado pela redução significativa na concentração de biomassa entre os tempos de 144 a 168 no reator anaeróbico, e pela redução em menor proporção entre os tempos 192 a 216 horas no reator aeróbico, o que deve ter promovido a lise celular e o aumento da carga orgânica. Com a concentração inicial de cromo (VI) de 180 mg/L, diferente do que ocorreu com a

concentração de 150 mg/L, verifica-se aumento na carga orgânica no segundo reator, este fato deve estar relacionado a redução do tempo de saturação do reator e também da maior redução na quantidade de biomassa presente nos reatores em relação ao caso anterior. Nota-se também neste caso, que o reator tende para um novo estado de equilíbrio em relação a concentração de biomassa e a redução de COT. Este comportamento confirma as hipóteses apresentadas anteriormente em relação aos problemas difusionais devido a saturação na adsorção do cromo, assim como na readaptação do metabolismo das células às novas condições do processo, inclusive com a redução na quantidade de células vivas presentes, conforme mostra a Tabela 4.9. Por outro lado, em ambos reatores, o processo tende a uma nova condição de equilíbrio em relação a concentração celular e a remoção de COT.

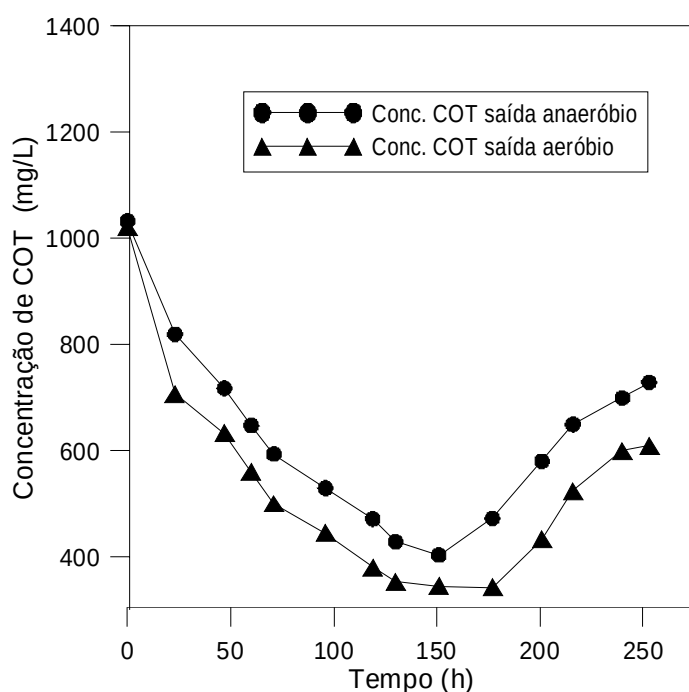


Figura 4.22 – Valores da concentração de COT em relação ao tempo para a saída dos reatores anaeróbico e aeróbico (condição: acetato de sódio 6 g/L, cloreto de amônio 1 g/L e cromo (VI) 180 mg/L)

Comparando as três cinéticas nota-se que com o aumento na concentração inicial de cromo ocorre uma menor redução na carga orgânica, já que para todas as situações o valor inicial deste parâmetro foi muito próximo. Este fato também pode ser explicado pelas hipóteses levantadas anteriormente. Além disso, devido a maior concentração de cromo o metabolismo celular é estimulado a produzir enzimas capazes de atuar sobre a remoção deste composto, o que pode promover a processo de inibição nos metabolismos de outras cepas e na produção de enzimas liberadas pelos micro-organismos presentes no reator.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9, mostram que após utilização do reator por 253 horas e inclusive com a saturação do mesmo em relação a concentração de cromo, foi possível retornar a quantidade de célula, para a próxima cinética, para valores próximos aos obtidos no ensaio anterior. No caso deste experimento, entre uma cinética e outra, o reator era alimentado com meio, sem cromo por um período de tempo necessário para que a saída de cromo total retornasse ao valor de zero. Este fato mostra que as cepas existentes no mesmo voltavam a crescer. Vale ressaltar que este comportamento é muito importante para a montagem de um sistema que trabalhe com reatores em série e em paralelo, pois é bastante interessante poder utilizar o mesmo reator várias vezes sem a necessidade de trocar a microbiota existente dentro do mesmo, conforme sugerido anteriormente. Este fato, aliado a capacidade o sistema em readaptar a novas condições de processo é um diferencial entre a utilização da biomassa morta e viva.

Tabela 4.9 – Valores SSV dos reatores anaeróbio e aeróbio em função do tempo (condição: acetato de sódio 6 g/L, cloreto de amônio 1 g/L e cromo (VI) 180 mg/L).

Horas	anaeróbio (g/L)	aeróbio (g/L)
0	7,21	7,52
24	7,06	7,46
48	6,82	7,12
72	6,63	6,98
96	6,41	6,64
120	6,23	6,47
144	6,17	6,22
168	4,97	6,12
192	4,73	6,01
216	4,61	5,29
240	4,52	5,03
253	4,53	5,07

Os resultados apresentados no estudo cinético foram importantes para mostrar a importância de trabalhar com reatores em série na remoção de cromo e que é possível promover a remoção desse metal empregando cultura mista. Os resultados encontrados neste estudo foram superiores aos normalmente encontrados na literatura, mostrando que é possível promover a remoção desse metal empregando apenas o processo biológico. DERMOU et al.

(2007) encontraram em seu estudo remoções de 100% para concentrações iniciais de cromo hexavalente de 5 e 30 mg/L, utilizando filtros biológicos com operação em batelada, com reciclo e fluxo contínuo. SHUKLA e RAI (2006) selecionaram quatro diferentes culturas e verificaram para uma concentração inicial de Cr (VI) de 200 mg/L reduções que variaram de 53 a 71 %. TEWARI et al. (2005), em seus experimentos mostrou que *Mucor hiemalis* pode remover Cr (VI) por bioadsorção. Constatou também que o valor máximo de capacidade de adsorção foi de 53,5 mg/g em uma temperatura a 50 °C e pH=2. ERTUGRUL et al. (2009), apresentou em seu trabalho a bioacumulação de cromo (VI) pela levedura *Rhodotorula mucilaginosa*, em meios contendo melaço como carbono e fonte de energia. As remoções obtidas foram 94,5% para 49,2 mg/L e 87,7% para 129,2 mg/L de concentração inicial cromo (VI).

Os resultados em tempos menores de operação indicam que a redução de cromo (VI) é alta, o que torna essa biomassa com menor toxicidade e facilita o processo de tratamento da mesma. Outra questão é que o lodo gerado nos reatores, encontra-se contaminado com cromo, porém o resíduo sólido apresenta em menor quantidade do que o efluente líquido, o que pode propiciar maiores facilidades de recuperação desse metal.

A cinética do processo mostrou que a utilização da aeração intermitente foi satisfatória, o que é um fator bastante interessante, pois reduz os custos de processo, com a menor utilização de energia para o fornecimento de ar para o processo.

4.4.2- Curvas de Ruptura

Os dados experimentais obtidos em cada um dos casos estudados ($C_0=120$ mg/L; 150mg/L e 180mg/L) foram dispostos na forma de curvas de ruptura (Figura 2.4). Os resultados foram avaliados quanto à similaridade em relação ao comportamento típico de processos adsorptivos, visando avaliar a importância deste mecanismo no processo de remoção de cromo desenvolvido neste trabalho.

4.4.2.1- Caso 1: Concentração inicial de alimentação de 120 mg/L de Cr (VI)

A Figura 4.23 apresenta as curvas de ruptura para os leitos anaeróbio e aeróbio para a remoção de Cromo (VI).

Observa-se que o comportamento qualitativo das curvas de ruptura obtidas para a concentração de alimentação (C_o) de 120 mg/L é bastante diferente daquele esperado para um processo adsortivo típico (vide Figura 2.5).

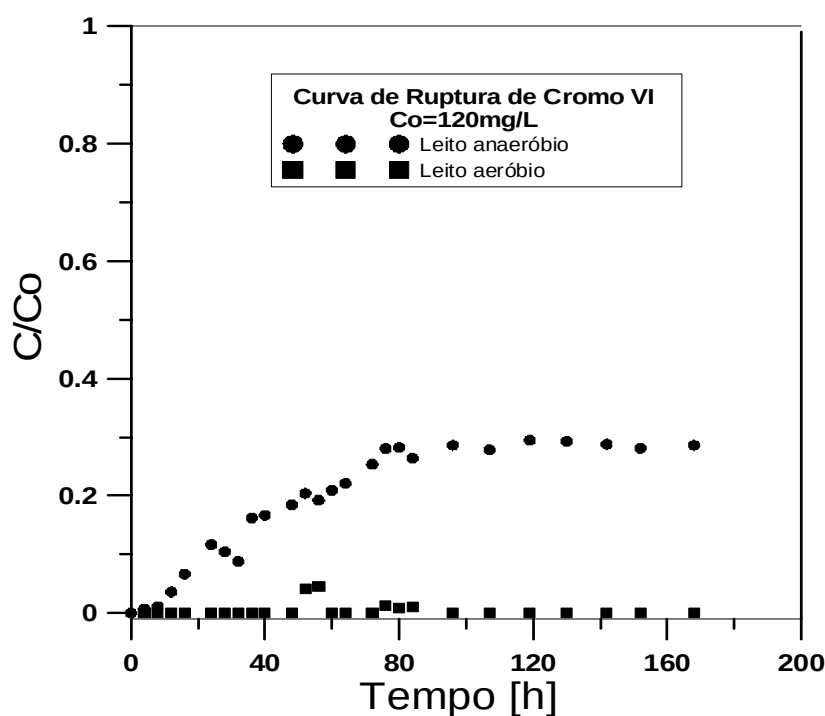


Figura 4.23 - Curvas de Ruptura de Cromo (VI) dos Leitos Anaeróbio e Aeróbio.
Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 120 mg/L e para reator aeróbio
 C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.

Os dados experimentais indicam que os leitos anaeróbio e aeróbio não atingem o ponto de exaustão, representado na Figura 2.4 por PE. O Ponto de exaustão indica que o leito não possui mais qualquer capacidade de remoção do soluto, assim, a concentração de soluto na saída neste ponto é igual a de entrada; ou seja $C/C_o=1$. Porém, se considerarmos que o efluente final do tratamento de remoção de cromo deve ter o limite permitido pela legislação (0,1 mg/L), neste caso $C/C_o=0,1/120=0,0008$, o leito anaeróbio atinge o Ponto de ruptura (PR), no tempo de 4 horas de operação. Já no leito aeróbio, nenhum dos pontos: de ruptura (PR) ou exaustão (PE) são atingidos. O que indica que o conjunto de leitos, operando em série, é capaz de tratar o efluente, atendendo as especificações legais, por longos tempos (maiores que 170 horas).

A Figura 4.24 apresenta as curvas de ruptura dos leitos anaeróbio e aeróbio para a remoção de Cromo total.

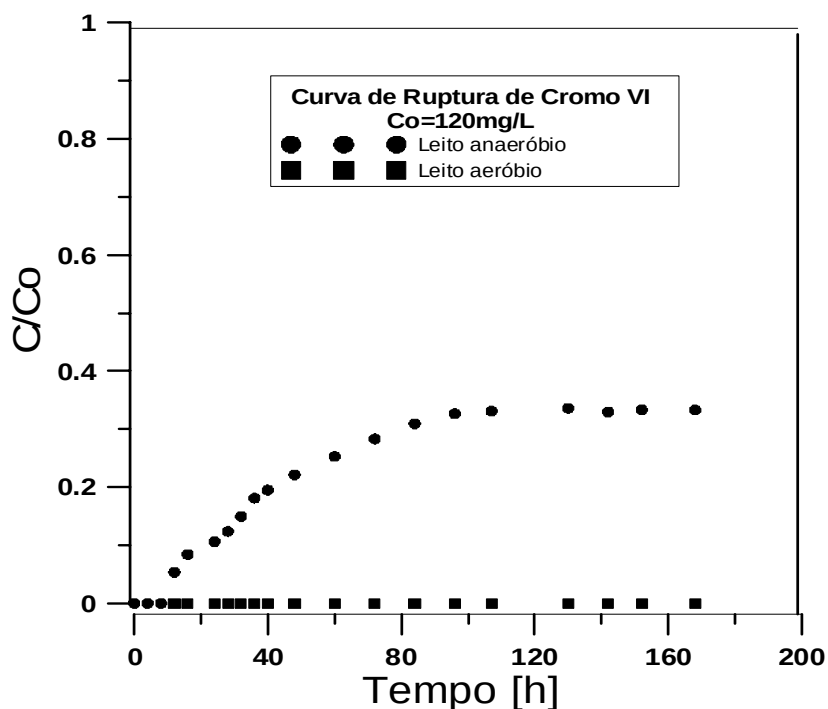


Figura 4.24- Curva de Ruptura de Cromo Total para os leitos anaeróbio e aeróbio. Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 120 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.

De forma similar ao já discutido para a remoção de Cr (VI), as curvas de ruptura não apresentam similaridade com as curvas de ruptura de processos adsorptivos.

Assim, neste caso pode se inferir que a etapa de adsorção não é a limitante do processo. Uma possível explicação seria que a etapa de adsorção é lenta o suficiente para não bloquear a membrana celular. Desta forma, o Cr (VI) adsorvido na membrana, difunde para o seio da célula, onde sofre processo de biorredução a Cr (III), que difunde até a membrana, é então desorvido e precipita no biofilme. Portanto, a capacidade de remoção do cromo só seria afetada após um tempo muito longo, quando a grande quantidade de cromo precipitada passa a produzir problemas difusionais graves no leito, impedindo que o Cr (VI) seja adsorvido na membrana celular.

4.4.2.2- Caso 2: Concentração inicial de alimentação de 150 mg/L de Cr (VI)

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as curvas de ruptura de Cr (VI) e Cr Total, para os leitos anaeróbio e aeróbio, respectivamente.

Ao contrário do ocorrido no Caso 1, para concentração inicial de cromo de 120 mg/L, a forma das curvas de ruptura obtidas, para concentração inicial de cromo de 150 mg/L, apresentam total similaridade com as curvas de ruptura de processos puramente adsortivos.

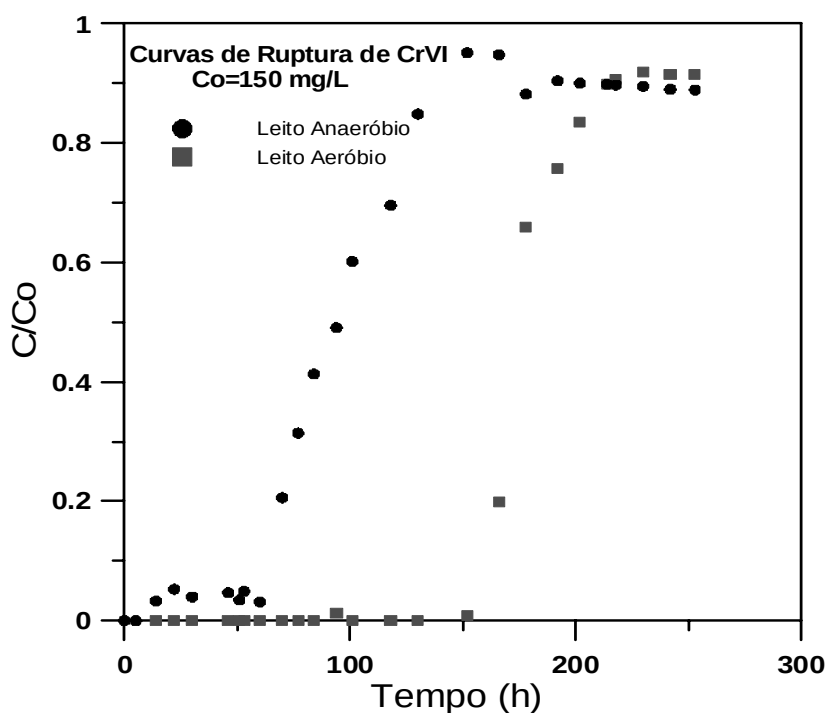


Figura 4.25- Curvas de ruptura de Cromo (VI) nos leitos anaeróbio e aeróbio. Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 150 mg/L e para reator aeróbio C_o =concentração de saída do reator anaeróbio.

Como pode ser observado na Figura 4.25, ambos os leitos atingem o ponto de ruptura (PR). Considerando o ponto de ruptura igual à concentração de saída de 0,1 mg/L ($C/C_o=0,0007$), o leito anaeróbio atinge este ponto em um tempo de 14 h e o leito aeróbio em 153 h. Ambos os leitos quase atingem o ponto de exaustão ($C/C_o=1$), em termos de concentração de cromo (VI).

Em relação às curvas de ruptura de Cromo Total, Figura 4.26, observa-se que o leito anaeróbio atinge o Ponto de exaustão (PE) em 150 horas, enquanto o leito aeróbio ainda não apresenta uma pequena zona de transferência de massa (ZTM) para tempo de operação de 150 horas. No entanto, percebe-se que o ponto de exaustão está próximo. Em relação ao ponto de ruptura (PR) observa-se que os leitos atingem este ponto em tempos menores quando

comparados ao ponto de ruptura para Cromo (VI). Estes pontos de rupturas ocorreram em 5 horas e 153 horas para os leitos anaeróbio e aeróbio respectivamente.

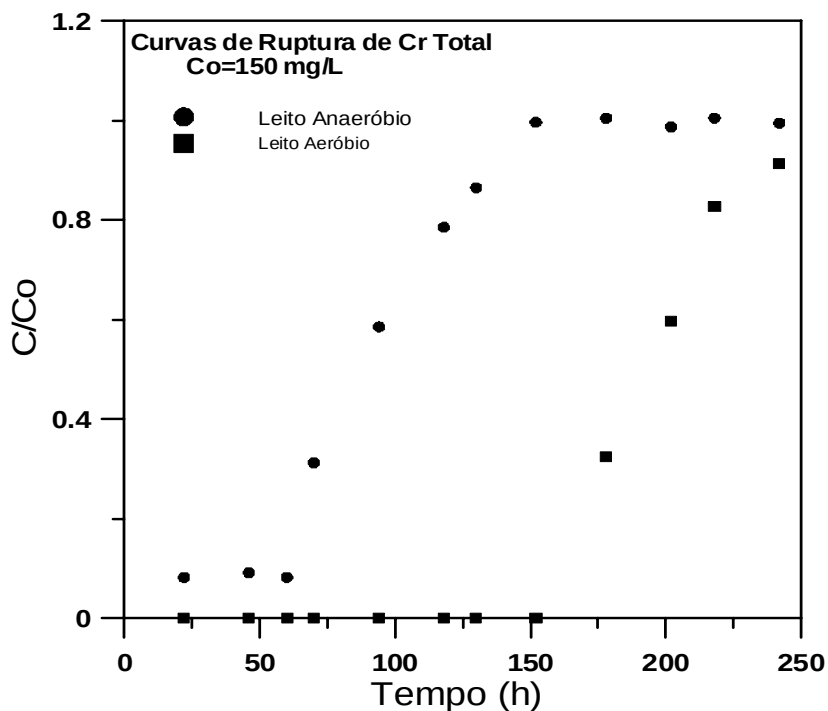


Figura 4.26- Curvas de ruptura de Cromo Total nos leitos anaeróbio e aeróbio. Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 150 mg/L e para reator aeróbio C_o = concentração de saída do reator anaeróbio.

4.4.2.3- Caso 3: Concentração inicial de alimentação de 180 mg/L de Cr (VI)

As curvas de ruptura de cromo (VI) e cromo total, para a alimentação de 180 mg/L de Cr (VI), são apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28, respectivamente.

Observa-se que a forma das curvas é similar àquela apresentada, e discutida, para a alimentação de 150mg/L, e representativa de processos adsorptivos. No entanto, percebe-se que para esta concentração inicial de operação o leito anaeróbio apresenta um comportamento superior ao leito aeróbio.

Na Figura 4.27 percebe-se que os pontos de ruptura (PR) para os leitos aeróbio e anaeróbio são respectivamente 2 horas e 33 horas. Os leitos não atingem o ponto de exaustão (PE) para os tempos avaliados.

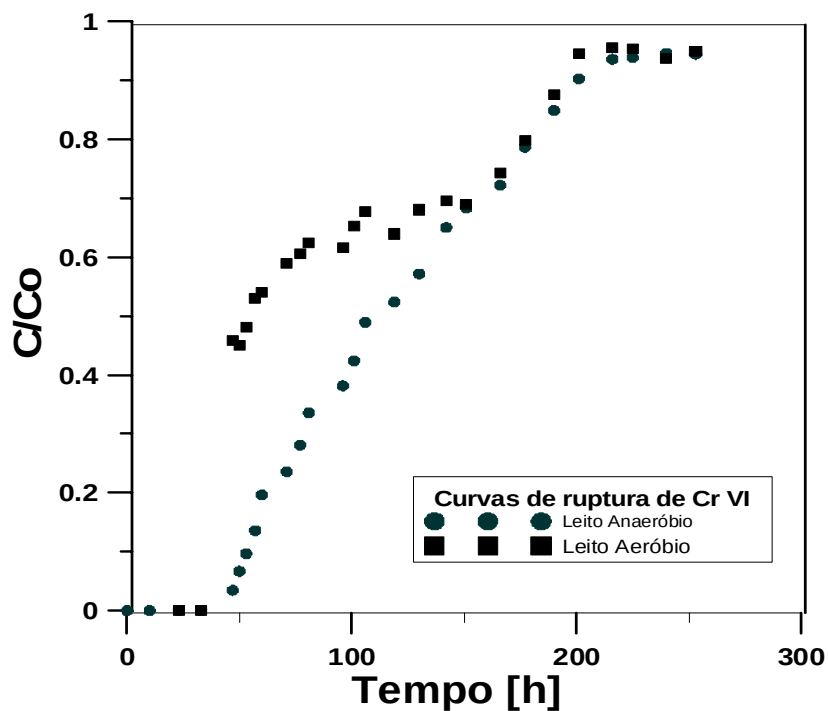


Figura 4.27- Curvas de ruptura de Cromo (VI) nos leitos anaeróbio e aeróbio. Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 180 mg/L e para reator aeróbio C_o = concentração de saída do reator anaeróbio.

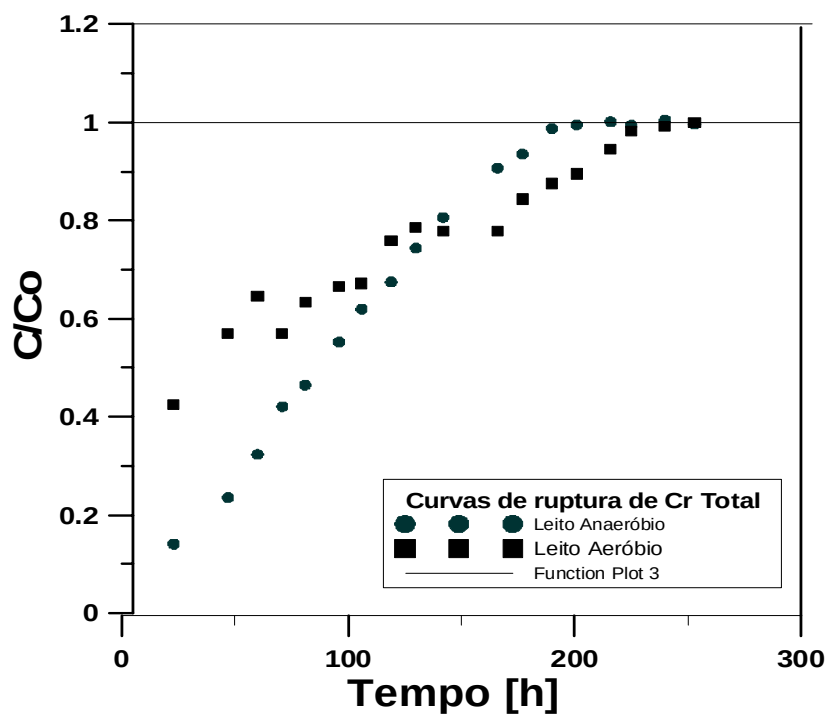


Figura 4.28- Curvas de ruptura de Cromo Total nos leitos anaeróbio e aeróbio. Concentração de alimentação (C_o) para reator anaeróbio = 180 mg/L e para reator aeróbio C_o = concentração de saída do reator anaeróbio.

Se compararmos as curvas de ruptura de Cr (VI) e Cromo total, para todas as concentrações iniciais de cromo estudadas observaremos que os leitos se saturam em relação à remoção de Cromo Total, mas não em termos de Cr (VI). Tal fato evidencia, que parte do Cr (VI) é convertido a outras valências, provavelmente Cr (III).

4.4.3 - Curvas Cinéticas de remoção de Cromo

Considerando que nos processos adsortivos as curvas cinéticas são determinadas a partir de uma solução de composição constante, as curvas cinéticas, expressas em função da variável intensiva quantidade removida por grama de biomassa, só serão determinadas para o leito anaeróbio, uma vez que no leito aeróbio a concentração de alimentação varia com o tempo.

As quantidades removidas $[q]$, expressas em mg de cromo por grama de biomassa, em função do tempo foram determinadas, pela aplicação da equação de balanço de massa (Equação 2.3) aos dados experimentais coletados.

A Figura 4.29 apresenta a curva cinética de remoção de Cromo (VI), no leito anaeróbio, para a concentração de alimentação de 120 mg/L de Cromo (VI).

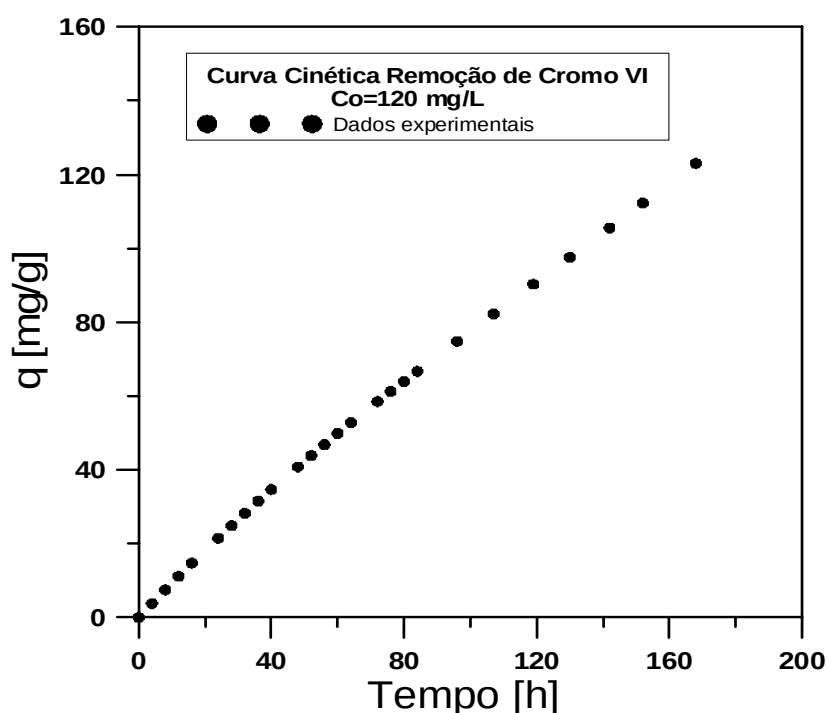


Figura 4.29- Curva Cinética de remoção de Cromo (VI), no leito anaeróbio, para $Co=120$ mg/L

Como já discutido anteriormente, os dados coletados, para $C_0=120$ mg/L, não envolvem a região de saturação. Por este motivo, os modelos cinéticos de Michaelis-Menten e Llargergren não foram utilizados para correlacionar estes dados.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os dados experimentais e os modelos de Michaelis-Menten e Llargergren das curvas cinéticas de remoção de Cr (VI), e Cromo total, para a concentração de alimentação de 150mg/L, respectivamente.

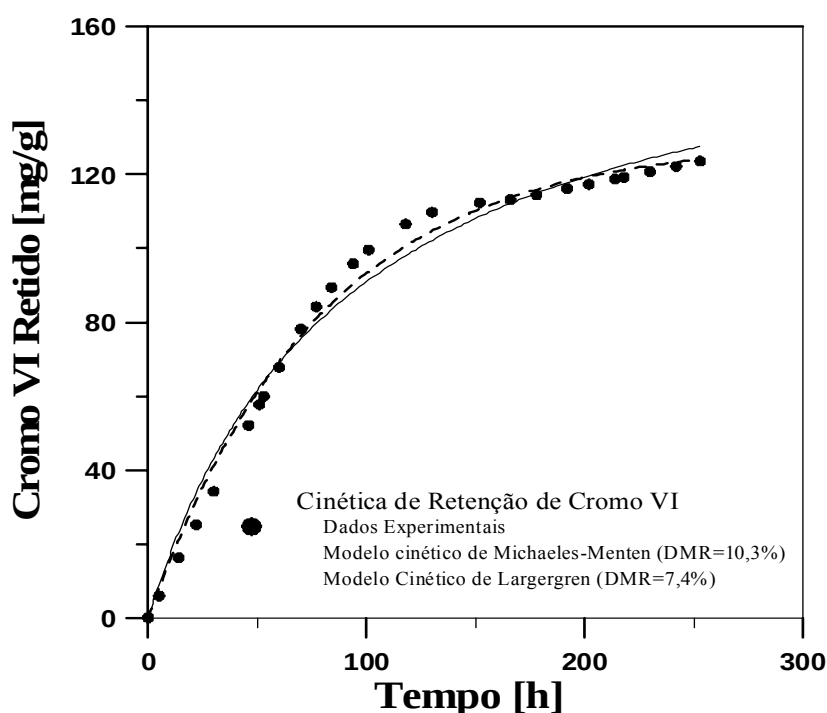


Figura 4.30- Curva Cinética de retenção de Cromo (VI), no leito anaeróbio, para $C_0=150$ mg/L.

A Tabela 4.10 apresenta os valores dos parâmetros estimados pelo modelo de Michaelis-Menten, com os respectivos desvios relativos, para as cinéticas de retenção de Cromo (VI) e Cr total, no leito anaeróbio.

Tabela 4.10 - Parâmetros do Modelo de Michaelis-Menten para concentração inicial de 150mg/L

Soluto	Parâmetros	
	$q_{\max} [\text{mg/g}] \pm \sigma_q$	$k[\text{h}] \pm \sigma_k$
Cr (VI)	$173,4 \pm 6,60$	$90,6 \pm 8,59$
Cr total	$138,5 \pm 8,27$	$63,3 \pm 11,68$

σ =desvio padrão dos parâmetros estimados.

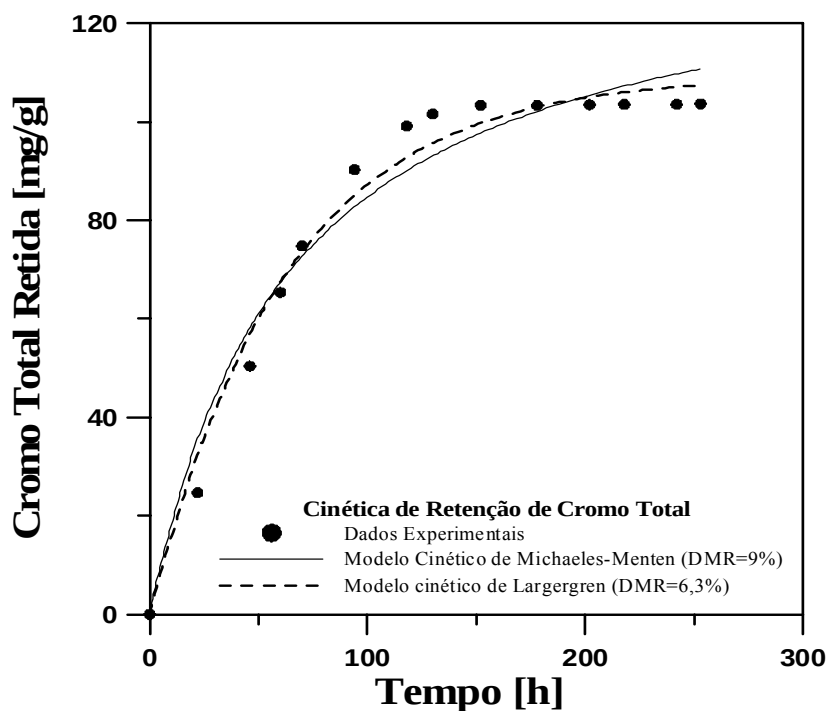


Figura 4.31- Curva Cinética de retenção de Cromo Total no leito anaeróbio, para $C_0=150\text{mg/L}$.

Observa-se, pelo ajuste das curvas e valores de Desvio Médio Relativo (DMR), apresentado nas Figuras 4.30 e 4.31 que ambos os modelos cinéticos estudados neste trabalho correlacionam bem os dados experimentais, com ligeira superioridade do modelo de Largergren.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros do Modelo de Largergren, estimados para as cinéticas de adsorção de Cromo (VI) e Cromo Total, para a alimentação inicial (C_0) de 150 mg/L.

Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo cinético de Largergren para concentração inicial de Cr (VI) de 150mg/L.

Soluto	Parâmetros	
	$q_{eq} [\text{mg/g}] \pm \sigma_q$	$k[\text{h}^{-1}] \pm \sigma_k$
Cr (VI)	$128,2 \pm 2,200$	$0,0128 \pm 0,0006$
Cr total	$109,4 \pm 2,669$	$0,0160 \pm 0,0013$

σ =desvio padrão dos parâmetros estimados.

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam os resultados, experimentais e o ajuste dos modelos cinéticos de Michaelis-Menten e Largergren para cinética de retenção de cromo (VI) e cromo total, respectivamente, para a concentração inicial de 180mg/L.

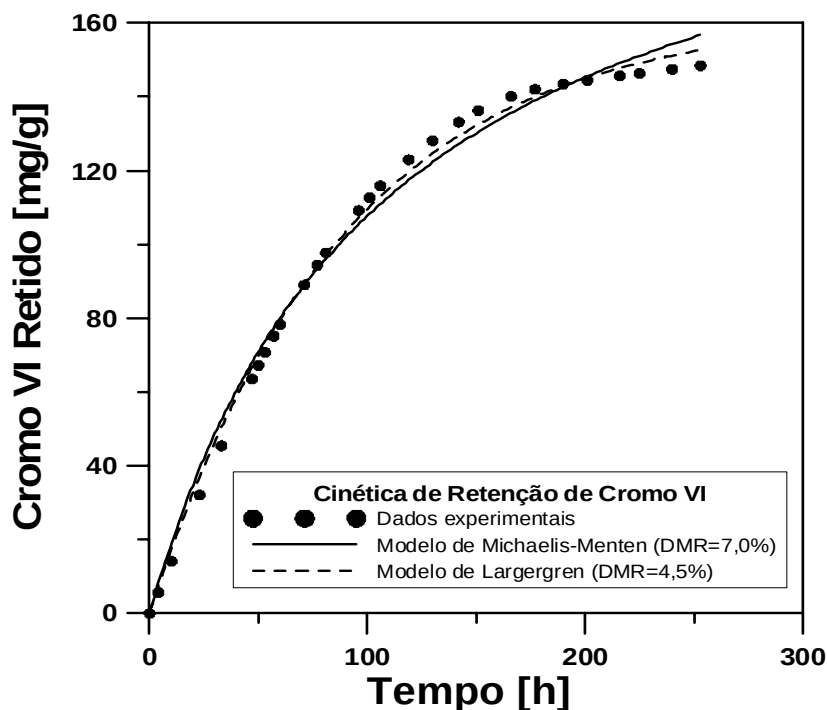


Figura 4.32 - Curva Cinética de retenção de Cromo (VI) no leito anaeróbico, para $C_0=180\text{mg/L}$.

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os parâmetros cinéticos dos modelos de Michaelis-Menten e Largergren, respectivamente, para concentração de alimentação (C_0) de 180mg/L.

Tabela 4.12 - Parâmetros do modelo de Michaelis-Menten para concentração inicial de Cr de 180 mg/L.

Soluto	Parâmetros	
	$q_{\max} [\text{mg/g}] \pm \sigma_q$	$k[\text{h}] \pm \sigma_k$
Cr (VI)	$223,0 \pm 6,79$	$107,03 \pm 7,30$
Cr total	$178,2 \pm 7,22$	$82,91 \pm 9,14$

σ =desvio padrão dos parâmetros estimados.

Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo cinético de Lagergren para concentração inicial de Cr de 180mg/L.

Soluto	Parâmetros	
	$q_{eq} [mg/g] \pm \sigma_q$	$k[h^{-1}] \pm \sigma_k$
Cr (VI)	$161,9 \pm 1,983$	$0,0113 \pm 0,0003$
Cr total	$135,8 \pm 2,123$	$0,0131 \pm 0,0006$

σ =desvio padrão dos parâmetros estimados.

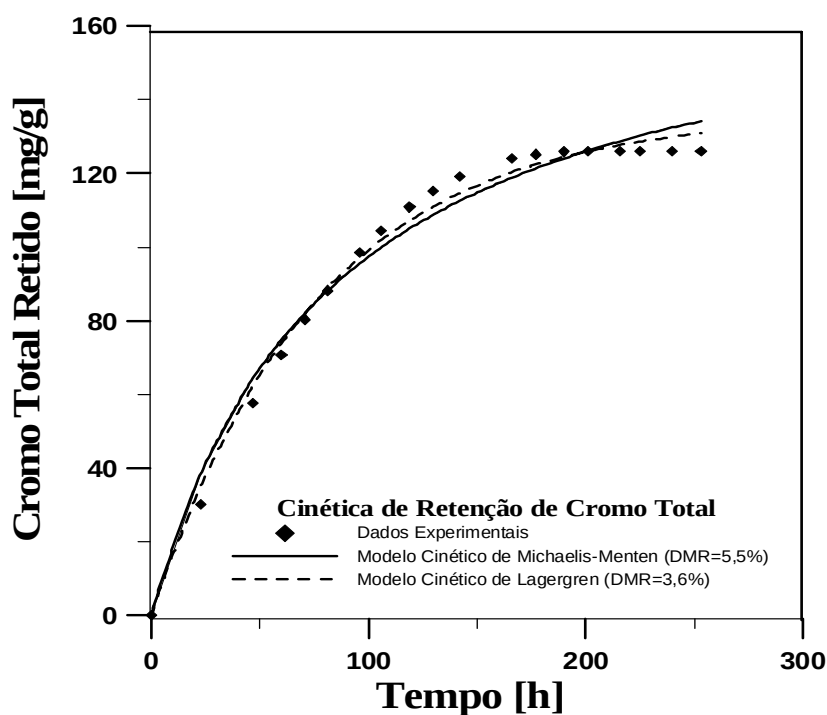


Figura 4.33 - Curva Cinética de retenção de Cromo Total no leito anaeróbio, para $C_0=180$ mg/L.

Observa-se que, também para a concentração inicial de 180 mg/L, os modelos de Michaelis-Menten e Lagergren descrevem satisfatoriamente os dados experimentais, tanto para a retenção de Cromo (VI), quanto para a retenção de Cromo total.

A Tabela 4.14 apresenta os valores de desvio médio relativo (DMR) obtidos por cada um dos modelos nas cinéticas estudadas.

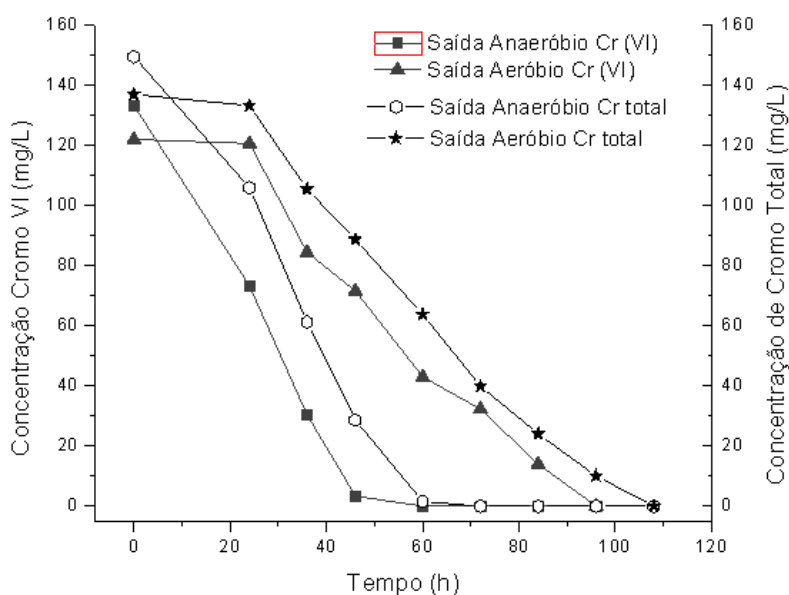
Tabela 4.14 - Desvio Relativo Médio obtido pelos modelos nas cinéticas de retenção de Cromo estudadas.

Co [mg/L]	Cinética	DRM [%]	
		Michaelis-Menten	Largergren
150	Cr (VI)	10,3	7,4
	Cr Total	9,0	6,3
180	Cr (VI)	7,0	4,5
	Cr Total	5,5	3,6

4.4.4 – Estudo da Regeneração dentro dos Biofiltros

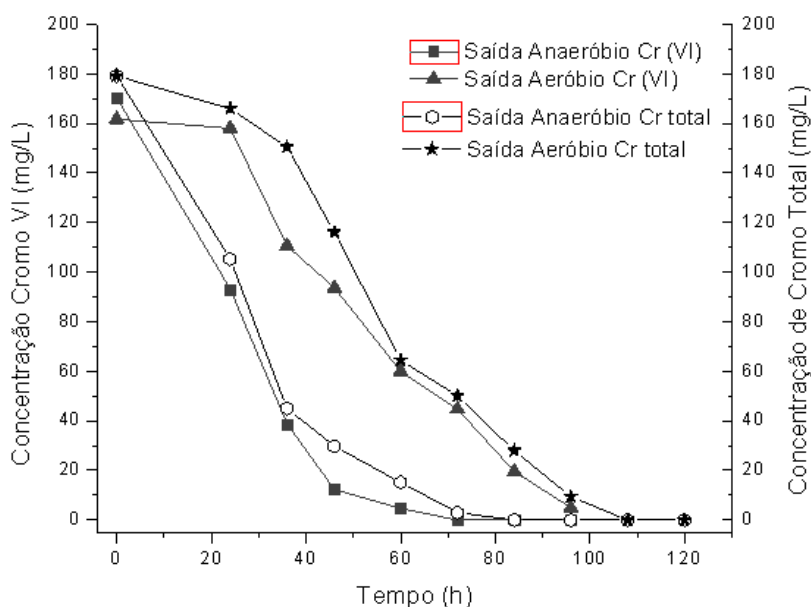
Este experimento mostra o tempo necessário para que os reatores retornasse às condições iniciais do processo após cada cinética, alimentando o sistema apenas com o meio de cultura e sem cromo.

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram a concentração de Cromo (VI) e de cromo total na saída o reator anaeróbio e aeróbio, após a cinética de remoção de cromo à 150 e 180 mg/L, respectivamente.



Figuras 4.34– Concentração de Cromo (VI) e de cromo total na saída o reator anaeróbio e aeróbio, após a cinética de remoção de cromo 150 mg/L.

A Figura 4.34 mostra que o reator anaeróbio volta a não liberar mais cromo (VI) após 60 horas de alimentação de meio sem cromo, e de cromo total após 72 horas de operação. Já para o reator aeróbio esse tempo foi maior, a saída de cromo (VI) termina após 96 horas e para o cromo total após 108 horas. Após 168 horas de alimentação de meio nutriente sem cromo a concentração de biomassa era de 7,21 g/L no reator anaeróbio e 7,52 no reator aeróbio.



Figuras 4.35– Concentração de Cromo (VI) e de cromo total na saída o reator anaeróbio e aeróbio, após a cinética de remoção de cromo 180 mg/L.

A Figura 4.35 mostra que para a cinética com 180 mg/L de cromo (VI), o tempo necessário para que a saída de cromo (VI) fosse zero no reator anaeróbio foi de 72 horas e para o aeróbio foi de 108 horas. O cromo total tornou-se zero após 84 horas para o reator anaeróbio e no reator aeróbio em 108 horas, respectivamente. O tempo necessário para que a saída de cromo voltasse aos valores iniciais (zero), para as duas cinéticas foi o mesmo, mais isso não garante que para maiores concentrações de cromo o tempo não sofrerá alteração. Nesta cinética o tempo para que o reator anaeróbio e aeróbio retornasse a concentração de biomassa de 7,17g/L e de 7,36 g/L, respectivamente foi 288 horas. Estes resultados mostram que a mesmo após a saturação do reator a microbiota volta a crescer e restabelecer valores próximos aos iniciais e o reator pode ser reutilizado. Este comportamento também pode ser apontado como uma vantagem na utilização de cultura mista, para o processo de remoção de cromo. Estes resultados são interessantes na avaliação da reutilização dos reatores, em processos que empregam sistema em série e/ou em paralelo ou ainda processo na forma semi-

contínua. Uma variável também que poderia ser avaliada é a quantidade de vezes que pode-se utilizar o mesmo reator com o objetivo de manter a remoção de cromo de forma viável. Este dado é bastante interessante na implantação de uma planta industrial para a remoção de cromo (VI).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1- Conclusões

O presente trabalho apresentou as seguintes conclusões:

- A partir do estudo realizado neste trabalho, pode-se afirmar que as culturas mistas em estudo foram promissoras na redução de cromo (VI) (100% de redução para concentração de cromo de 150 mg/L), após 166 horas de processo.
- A utilização de dois filtros biológicos de forma seqüencial sendo o primeiro anaeróbio e o segundo aeróbio, com aeração intermitente, mostram ser promissores para a remoção de cromo.
- Em todas as concentrações estudadas, verificaram-se reduções significativas da concentração do cromo hexavalente. Na concentração de 100 mg/L a redução de Cromo (VI) para a o lodo da AMCOA foi de 99% e para o lodo do DMAE foi de 95%.
- Para a resposta biorredução de Cr (VI) analisado no DCC, a variável de maior efeito foi a concentração inicial de Cr (VI) seguido pela concentração de acetato de sódio e cloreto de amônio, assim concentrações menores de cromo (VI) favorecem a redução.
- As faixas de concentrações que maximizaram a redução de Cromo (VI) foram de 0 a 6 g/L de acetato de sódio, concentração de cloreto de amônio de 0,5 a 1 g/L e de Cromo (VI) inicial as menores possíveis
- As faixas de concentrações que maximizam a resposta remoção de COT: concentração de acetato de sódio deve ser próxima de 6 g/L; concentração de cloreto de amônio maior que 0,8 g/L e concentração de cromo (VI) deve estar entre 60 e 100 mg/L.

- Os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR foram de 2,21 % para o conjunto filtro anaeróbio e biofiltro aerado indicando um comportamento próximo ao ideal para os biofiltros utilizados, uma vez que estes desvios são característicos de formação de curtos-circuitos “by-pass” no reator. Assim, este escoamento teve pouca formação de curtos-circuitos.
- Na cinética utilizando a entrada do processo com concentração de acetato de sódio de 6 g/L, de cloreto de amônio de 1 g/L e de cromo (VI) de 120 mg/L, até o sétimo dia de processo a redução de Cr (VI) e a remoção de cromo total foi de 100% e a redução de COT foi de 87,5%.
- O reator aeróbio não saturou com a utilização de 120 mg/L de Cromo (VI) inicial, para o tempo de 168 horas de operação.
- No reator aeróbio a saída de cromo começou a ocorrer a partir de 166 horas de processo e o tempo necessário para a saturação do processo foi de aproximadamente 240 horas.
- Nas cinéticas com 120 e 150 mg/L de Cromo (VI) inicial, para os tempos de operação utilizados, a saída de cromo total foi menor do que o valor de entrada, mostrando que houve acúmulo deste material dentro dos reatores.
- Os resultados mostram que mesmo havendo alteração na biomassa e saturação em relação a concentração de cromo, os reatores não entravam em colapso, pois os valores das variáveis sempre caminhavam para uma nova condição estacionária.
- Quanto maior a concentração de cromo menor o tempo para a saturação dos reatores e maior a redução da biomassa.
- Após cada cinética, inclusive nas que ocorreu a saturação do reator em relação a concentração de cromo, a concentração de micro-organismos voltou à valores próximos dos iniciais, mostrando que a biomassa voltava a crescer dentro dos reatores.

- A cinética do processo mostrou que a utilização da aeração intermitente foi satisfatória, o que é um fator bastante interessante, pois reduz os custos de processo com a menor utilização de energia para o fornecimento de ar para o processo
- Para as concentrações iniciais de 150 e 180 mg/L, os modelos de Michaelis Menten e Largergren, descrevem satisfatoriamente os dados experimentais, tanto para a retenção de Cromo (VI), quanto para retenção de cromo total.

5.2 - Sugestões

Ao término desta dissertação avaliou-se a necessidade de apontar algumas sugestões para trabalhos futuros, que se encontram listado a seguir:

- Empregar sistemas acoplados de reatores anaeróbios, sendo o primeiro (reator) com manta de lodo.
- Utilizar suportes com maior área disponível para aumentar a microbiota presente nos reatores.
- Trabalhar com efluente natural, após estudos mais aprofundados dos reatores com efluente sintético.
- Estudar sistemas mistos com tratamento e remoção biológica com micro-organismos seguindo de remoção com biomassa morta (bagaço de cana, moringa e outras).
- Avaliar o número de vezes que é possível trabalhar com a mesma biomassa após saturação dos reatores empregando reatores sequenciais.
- Aprofundar nos estudos dos mecanismos de redução e remoção de cromo (VI) e total em microbiota viva.
- Avaliar processos de remoção de cromo na biomassa saturada com esse metal (biomassa proveniente dos reatores).

Referências Bibliográficas

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Quím. Nova vol.25 no.6b São Paulo Nov./Dec. 2002.

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

ANDERSON, R. A., Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26 (1), S35–S41, 1997.

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

ANDRADE NETO, C. O.; PEREIRA M. G.; SANTOS, H.R.; MELO, H.N.S. Filtros Anaeróbios de Fluxo Descendente Afogados, com Diferentes Enchimentos. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro/RJ, ABES, p27-36. 1999b.

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

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

APHA, AWWA and WEF, 21st edition, Standard Methods for the examination of water & wastewater, 3500-Cr B. Colorimetric Method, p.3-66. Washington, D.C, 2005.

ARAÚJO, C, S. T; Desenvolvimento de metodologia Analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a moringa oleífera Lan. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

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

BARAL, A. and ENGELKEN, R.D., Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, *Environ. Sci. Policy* 5 (2) 121–133, 2002.

BARAL, S.S. , DAS, S.N., ROY CHAUDHURY, G., SWAMY ,Y.V., RATH , P.,Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata*; *Chemical Engineering Journal*, Volume 139, Issue 2, 1 June 2008, Pages 245-255

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

BARROS, M. A. S. D. Avaliação do mecanismo de troca iônica de Cromo em sistemas zeolíticos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, 2003.

BERGAMASCO, R. O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos. Tese de doutorado – Unicamp, Campinas, 1996.

BRANDÃO, P. C.; Avaliação Do Uso Do Bagaço De Cana Como Adsorvente Para A Remoção De Contaminantes, Derivados Do Petróleo, De Efluentes. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

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

CHEN, J.M; HAO, O.J.; Microbial chromium (VI) reduction, *Crit. Ver. Environ. Sci.*, vol 28, n.3, p219-251, 1998.

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

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

CHERNICHARO, C.A.L., HAANDEL, A.C., FORESTI, E., CYBIS, L.F. Introdução p.19-34 In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: CHERNICHARO, C.A. (Coordenador). Belo Horizonte, Projeto PROSAB. 544p. 2001.

CHEUNG, K.H., LAI, H.Y., GU, J.-D., Membrane-associated hexavalent chromium reductase of *Bacillus megaterium* TKW3 with induced expression. *Journal of Microbiology and Biotechnology* 16, 855–862. 2006.

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

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB): Curtumes. Secretaria do meio ambiente, São Paulo, 2005.

CONAMA nº 397 - Resolução, de 3 de abril de 2008; acessado em 06/03/2010 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>

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

COSTA, W. C., Bioadsorção de Radionuclídeos: seleção de bioadsorventes para desenvolvimento de processo biotecnológico aplicado no tratamento de efluentes radioativos, Exame de Qualificação do Instituto de Química de Araraquara-SP, UNESP, 2002, 50 p.

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

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

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

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

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

EC-Official Journal of the European Communities, L330/32, December 12, 1998.

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

ERTUGRUL, S., SAN, N.O, DONMEZ G.; Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters, *Ecological Engineering* 35 (2009) 128–134.

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

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

FERRARI Jr., M. J. Tratamento de Efluentes Líquidos de Curtumes Utilizando um Sistema UASB - Lodos Ativados com Aeração Intermitente. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 1996. 168 p (Dissertação, Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente).

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

FORESTI, E. - Desenvolvimento de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. in: Seminário Internacional "Desenvolvimento de Reatores anaeróbios". Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 1990.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM): Histórico da situação ambiental dos curtumes no Estado de Minas Gerais. Comunicado apresentado no 1º Seminário sobre controle ambiental de pequenos e médios curtumes em Minas gerais. Belo Horizonte, projeto DESA/GTZ, 1995.

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

GARG, U.K., KAUR, M.P., GARG, V.K., SUD, D., Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 60–68.

GARG, U.K., KAUR, M.P., JAWA, G.K., SUDA, D., GARG, V.K., Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008a) 1149–1157

GARG, U.K., KAUR, M.P., GARG, V.K., SUD, D., Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, *Bioresource Technology* 99 (2008b) 1325–1331.

GAZOLA, F. C. Construção de Isotermas a partir da Troca Iônica dinâmica de Cromo em colunas de leito fixo de zeólitas NAX e NAY. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. 2004

GEANKOPLIS, C. J. (1993). “Transport Processes and Unit Operations” – Ed Allyn and Bacon, London.

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

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

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 1. ed. London and New York, Academic Press, 1967.

GONÇALVES, R.F., SAMMUT, F., ROGALLA, F.– High rate biofilters: simultaneous phosphorus precipitation and nitrogen removal. *Chemical Water and Wastewater Treatment II – Proceedings of the 5th Gothenburg Symposium*. R. Klute and H. H. Hahn Eds. – ISBN 3-540-55982-2 Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, p. 357- 372, 1992.

GONÇALVES, R.F, ARAÚJO, V.L, CHERNICHARO, C.A. Tratamento secundário de esgotos sanitário através da associação em série de Reatores UASB e Biofiltros Aerados Submersos – Vitória-E.S. – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Espírito Santo, 12 p., 1997.

GONÇALVES, R.F., CHERNICHARO, C.A., ANDRADE NETO, C. O., ALEM SOBRINHO, P., KATO, M.T., COSTA, R.H.R., AISSE, M.M., ZAIAT, M., Pós- tratamento

de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofiltro. P.171-278. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: CHERNICHARO, C.A. (Coordenador). Belo Horizonte, Projeto PROSAB. 544p. 2001.

GURGEL, L.V.A., FREITAS, R.P., GIL, L.F., Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride, *Carbohydrate Polymers* 74 (2008) 922–929.

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

HU, M.Z.-C., NORMAN, J.M., FAISON, B.D. and REEVES, M.E., Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies, *Biotechnol. Bioeng.* 51 (2) 237–247, 1996.

INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC).. Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. Joint Research Centre – European Commission. Sevilha, fev.2003. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169> acessado em 05/03/2010

JORDÃO, E.P e PESSOA, C.A. (1995). Tratamento de Esgotos Domésticos. 3ª ed. ABES-RJ, 682p.

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

KARNITZ JR., O., GURGEL, L.V.A., MELO, J.C.P., BOTARO, V.R., MELO, T.M.S., GIL, R.P.F., Gil, L.F., Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresource Technology* 28 (2007) 1291–1297.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, J., Film Pore Diffusion Model for Fixed-bed sorption of Copper and Cadmium Ions onto Bone Char. *Water Research*, 35, 16, 3876-3886, 2001

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

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

LACAMP, B.; HANSEN, F., PENILLARD, P E ROGALLA, F. Wastewater nutrient removal with advanced biofilm reactors – *Water Sci & Technol.*, vol. 27, no 5/6, p. 263 – 276, 1.992.

LAMBRECHT, R. Adsorção do corante reativo azul 5G em carvão ativado e xisto retornado. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2.007.

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

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

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

METCALF & EDDY (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3rd ed. New Delhi, McGraw-Hill Inc. 1334p.

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

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

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

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

PALLU, A. P. S., Biossorção de Cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.* Piracicaba, 2006. 70 p. Dissertação em Agronomia. Universidade de São Paulo, 2006.

PEREIRA, N. R., ARROYO, P. A., BARROS, M. A. S. D. Chromium Adsorption in Olive Stones Activated Carbon. Adsorption (Boston), 12 155-162, 2006.

PUJOL, R., CANLER, J.P. E IWEMA, A. - Biological aerated filters: an attractive and alternative biological process - Water Sci. & Technol., vol. 26, no 3/4, pp. 693 – 702, 1992.

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

SANCHES, V. M., BARROS, M. A S D, ARROYO, P. A. Estudo da remoção do íon zinco em colunas de leito fixo utilizando zeólita NAY. In: XV COBEQ – A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável e XX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO 2004

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

SANTOS, E. G.; ALSINA, O.L. S.; SILVA, F. L. H., Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo, Utilizando Biomassas como

Adsorvente. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção - EBA, Rio de Janeiro – RJ, p. 198-205, 2003.

SANTOS, A. S. P., Avaliação de Desempenho de um Filtro Biológico Percolador em diferentes meios Suporte Plásticos. Rio de Janeiro-RJ, (2005), 91p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SCHNEIDER, R. M. Adsorção de Cromo (III) em carvão ativado. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006

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

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

SHARMA, D.C., FORSTER, C.F., A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Bioresource Technology* 47 (3) (1994) 257–264.

SHEN, H. WANG, Y., Biological reduction of chromium by *E. coli*, *journal of Environmental Engineering*, 120 560-572, 1994.

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

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

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

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

SILVA, E. A. Estudo da remoção de íons cromo (III) e cobre(II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum* SP. Como biossorvente. Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 2001.

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

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

SWAMINATHAN, K., AYYAPPAN, R., CARMALIN SOPHIA, A., SANDHYA, S., Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1293–1299.

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

ULSON DE SOUZA, A.A.; SCHWANKE, R.O.; MALISKA, C.R. Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y. *Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA*, Rio de Janeiro –RJ, p. 1-8, 2003.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., e PIMENTEL, P., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environment Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 2693-2698, 1998.

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

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

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

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

WARTELLE, L.H., MARSHALL, W.E., Chromate ion adsorption by agricultural byproducts modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride, *Water Research* 39 (2005) 2869–2876.

YENDO, A.Y., Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de Pós -Tratamento de Efluente de Tratamento Anaeróbio de Curtume, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 2003.

YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY Th. SMARA, Sorption of chemically-activated carbons 1. sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 235, p. 153, 2004

XU, W., LIU, Y, ZENG, G., LI, X, SONG, H AND PENG XU, Q, Characterization of Cr() resistance and reduction by *Pseudomonas aeruginosa*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Issue 5, Outubro 2009, Pages 1336-1341.

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

Sites acessados:

http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/poluicao_industrial.htm acesso em 07/03/2010

<http://www.abicalcados.com.br/index.php?page=noticias&id=345> acesso em 10/08/09.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo> acessado em 26/02/2010

<http://www.monitormercantil.com.br/mostranoticia.php?id=80565> acesso em 21/6/2010

<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=35464> acesso em 21/6/2010

Anexo 1

Dados e curva de calibração:

A Figura A mostra o ajuste obtido para a curva de calibração e a equação do ajuste está representada pela Equação A.1.

Concentração ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbância
0	0
0,1	0,073
0,2	0,153
0,3	0,2265
0,4	0,3045
0,5	0,3795
0,6	0,4505
0,7	0,532
0,8	0,607
0,9	0,6705
1	0,768

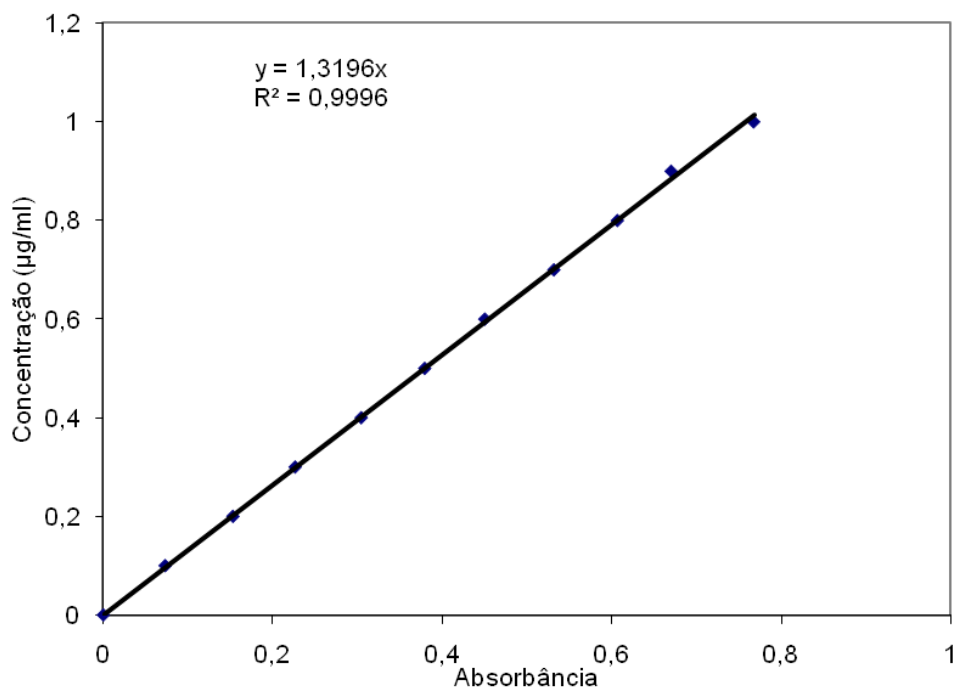


Figura: Curva de calibração para determinação do Cromo hexavalente

$$C_{(\text{CrVI})} = 1.319 \times \text{Abs. } [\mu\text{g/L}]$$

$$R^2 = 0,9996$$

(A.1)