



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



**APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO EM REATOR TUBULAR
COM RECIRCULAÇÃO DE BIOMASSA NA REMOÇÃO BIOLÓGICA
DE CROMO (VI)**

Natália Mazzarioli Terra

Uberlândia – MG

2014



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



**APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO EM REATOR TUBULAR
COM RECIRCULAÇÃO DE BIOMASSA NA REMOÇÃO BIOLÓGICA
DE CROMO (VI)**

Natália Mazzarioli Terra

Orientadora: Miriam Maria Resende (UFU)

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

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

Uberlândia – MG

2014

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

- T323a
2014
- Terra, Natália Mazzarioli, 1988-
Aplicação de campo magnético em reator tubular com recirculação de biomassa na remoção biológica de cromo (VI) / Natália Mazzarioli Terra. - 2014.
95 f. : il.
- Orientadora: Miriam Maria de Resende.
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia Química - Teses. 2. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico - Teses. 3. Cromo - Teses. I. Resende, Miriam Maria de. II. Cardoso, Vicelma Luiz. III. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NATÁLIA MAZZARIOLI TERRA 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 18/07/2014.

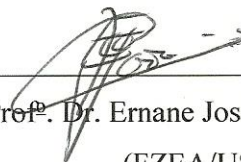
BANCA EXAMINADORA:



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



Prof.ª. Dr.ª Vicelma Luiz Cardoso
(Coorientadora – PPGEQ/UFU)



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



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



Prof.ª. Dr.ª Vivian Consuelo Reolon Schmidt
(FEQUI/UFU)

Aos meus pais Irai e Stela.

AGRADECIMENTOS

Um trabalho como este não poderia ser realizado sozinho. Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta e indiretamente participaram desta realização, marcando a conclusão de mais uma etapa na minha vida.

Agradeço primeiramente à Deus, pelo dom da vida e por me fortalecer todos os dias.

Aos meus pais, Irai e Stela, por todo amor a mim dedicado todos os dias, por acreditarem nos meus sonhos e serem a minha base. Ao meu irmão Arthur, pelo carinho e companheirismo. À minha família pelo apoio e incentivo nesta caminhada.

Às Prof^{as} Miriam Maria Resende e Vicelma Luiz Cardoso por acreditarem no meu potencial, me orientarem durante este trabalho e serem exemplos de profissionais.

Aos professores Ernane, Patrícia e Vivian, pela colaboração e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Ao corpo docente da FEQUI por todo conhecimento repassado desde a minha formação acadêmica e por contribuírem para o meu crescimento profissional.

Aos amigos e colegas de laboratório conquistados nesta caminhada, por todo apoio prestado, por fazerem a rotina no laboratório sempre agradável e leve, minha gratidão e carinho a todos.

Aos alunos de graduação Paulo e Natália, pela participação na execução da parte experimental deste trabalho.

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

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

*“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério.
É essa a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e de toda arte.”*

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Cromo	4
2.1.1 Toxicidade do cromo	4
2.1.2 Legislação e o cromo	5
2.2 Usos do cromo	6
2.2.1 Processamento do couro	7
2.2.2 Impactos gerados pelo uso do cromo em curtumes	9
2.3 Métodos para remoção do cromo.....	10
2.3.1 Precipitação química.....	10
2.3.2 Troca iônica	11
2.3.3 Osmose reversa.....	12
2.3.4 Eletrocoagulação	12
2.3.5 Biossorção e bioacumulação	13
2.4 Tratamento biológico de efluentes.....	14
2.5 Mecanismo de redução do Cr (VI).....	15
2.6 Influência de campos magnéticos em micro-organismos	19
2.7 Trabalhos realizados pelo Laboratório de Engenharia Química da UFU	22
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1 Fonte de micro-organismos	24

3.2	Adaptação dos micro-organismos ao meio de cultura	24
3.3	Fonte de Cr (VI).....	25
3.4	Construção do reator	25
3.5	Unidade de Campo Magnético.....	27
3.6	Avaliação da influência do campo magnético sobre o Cr (VI).....	28
3.7	Avaliação da influência do tipo de agitação do efluente	28
3.8	Uso de diferentes frequências de campo magnético	28
3.9	Estudo da cinética do processo de remoção do cromo com reuso das células para diferentes concentrações iniciais de cromo	28
3.9.1	Teste 1 (Primeiro uso das células).....	29
3.9.2	Testes 2 e 3 (Reuso das células)	29
3.9.3	Testes 4 e 5 (Substituição de inóculo).....	30
3.10	Porcentagem de cromo no interior das células	31
3.11	Cálculo do tempo real de exposição do efluente ao campo	31
3.12	Procedimentos analíticos	32
3.12.1	Análise de cromo hexavalente.....	32
3.12.2	Cromo total	32
3.12.3	Carbono Orgânico Total (COT)	32
3.13	Abertura de células	32
3.14	Contagem de células viáveis.....	33
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		34
4.1	Teste de Referência – Influência do campo magnético sobre o Cr (VI).....	34
4.2	Influência do tipo de agitação do efluente	34
4.3	Uso de diferentes frequências de campo magnético	36
4.4	Estudo da cinética do processo de remoção do cromo com diferentes concentrações iniciais de cromo (VI) e com reuso de células	40
4.5	Reuso das células para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI) com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.....	44

4.5.1	Concentração inicial de Cr (VI) = 80 mg/L.....	44
4.5.2	Concentração inicial de Cr (VI) = 120 mg/L.....	50
4.5.3	Concentração inicial de Cr (VI) = 150 mg/L.....	56
4.6	Reuso das células com reposição de inóculo	61
4.6.1	Concentração inicial de Cr (VI) = 80 mg/L.....	62
4.6.2	Concentração inicial de Cr (VI) = 150 mg/L.....	66
4.7	Abertura de células	71
4.8	Comparativo com trabalho de Moura (2012)	73
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		76
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....		78
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		79
APÊNDICE A		88
APÊNDICE B.....		89
APÊNDICE C		90

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Esquema do funcionamento da toxicidade e mutação do Cr (VI) em uma célula. 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))..... 17
- Figura 2.2** – Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN (1995) apud CHEUNG e GU (2007)). 18
- Figura 3.1** – (a) Parte tubular do reator, no qual o campo foi aplicado. (b) Localização do reator tubular na parte interna da serpentina, onde o campo magnético foi gerado.26
- Figura 3.2** – Foto do reator batelada com ligação tubular utilizado para realização dos experimentos.....26
- Figura 3.3** – Representação esquemática da unidade de campo magnético.27
- Figura 3.4** – Foto da unidade de campo magnético.....27
- Figura 3.5** – Representação esquemática do uso e reusos das células nos Testes 1, 2 e 3.29
- Figura 3.6** – Representação esquemática da quantidade de células substituídas para realização do: (a) Teste 4 e (b) Teste 5.....30
- Figura 4.1** – Acúmulo de células na pá de agitação mecânica.35
- Figura 4.2** – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo para agitação mecânica e magnética, com $Cr_0=150$ mg/L.....35
- Figura 4.3** – Concentração de cromo total em função do tempo para aplicação de campo em diferentes frequências (2, 5, 10 Hz) e sem ação do campo.36
- Figura 4.4** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, utilizando as frequências de 2, 5 e 10 Hz e sem campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L.37
- Figura 4.5** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo em diferentes frequências (2, 5 e 10 Hz) e sem aplicação de campo..... 38
- Figura 4.6** – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro uso das células (Teste 1), sob ação de campo (5 Hz).40

Figura 4.7 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro uso das células (Teste 1), sob ação de campo (5 Hz).....	41
Figura 4.8 – Perfil de remoção de cromo total (em %) em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro reuso das células (Teste 2), sob ação de campo (5 Hz).....	42
Figura 4.9 – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no segundo reuso das células (Teste 3), sob ação de campo (5Hz).....	43
Figura 4.10 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação. (a) Primeiro uso do inóculo (Teste 1). (b) Primeiro reuso das células (Teste 2).....	44
Figura 4.11 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação no segundo reuso do inóculo (Teste 3).....	45
Figura 4.12 – (a) Concentração de carbono orgânico total em função do tempo e (b) concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).....	46
Figura 4.13 – (a) Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, (b) concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 80$ mg/L, sem aplicação de campo.	46
Figura 4.14 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de processo.	47
Figura 4.15 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de processo.....	48
Figura 4.16 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso as células (Teste 1), com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação, $Cr_0 = 120$ mg/L...	50
Figura 4.17 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação. (a) Primeiro reuso das células (Teste 2) e (b) Segundo reuso do inóculo (Teste 3).....	51
Figura 4.18 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 120$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo.....	52

- Figura 4.19** – Concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 120$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo. 52
- Figura 4.20** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 120 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação. 54
- Figura 4.21** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 120 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação. 54
- Figura 4.22** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação de campo, $Cr_0 = 150$ mg/L, para (a) primeiro uso as células (Teste 1) e (b) primeiro reuso das células (Teste 2). 56
- Figura 4.23** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação de campo, $Cr_0 = 150$ mg/L, para o segundo reuso das células (Teste 3). 57
- Figura 4.24** – Concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 150$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo. 58
- Figura 4.25** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação. 59
- Figura 4.26** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação. 60
- Figura 4.27** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz). 62
- Figura 4.28** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 80$ mg/L, sem aplicação de campo. 62
- Figura 4.29** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a

- substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz). 63
- Figura 4.30** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 80$ mg/L, sem aplicação de campo..... 64
- Figura 4.31** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação..... 65
- Figura 4.32** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação..... 65
- Figura 4.33** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz). 67
- Figura 4.34** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, sem aplicação de campo..... 67
- Figura 4.35** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz). 68
- Figura 4.36** – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, sem aplicação de campo..... 69
- Figura 4.37** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação..... 70
- Figura 4.38** – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação..... 70
- Figura 4.39** – Representação esquemática das linhas de campo geradas pela corrente elétrica de campo magnético. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição do meio de cultura para a manutenção dos micro-organismos.....	24
Tabela 4.1 – Resultados da influência do campo magnético de 5 Hz sobre o efluente sintético de cromo (VI).	34
Tabela 4.2 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) em diferentes frequências de campo, na concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L.....	39
Tabela 4.3 – Resultados os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 80 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.....	49
Tabela 4.4 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 120 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.	55
Tabela 4.5 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 150 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.	61
Tabela 4.6 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 4 e 5 na concentração inicial de cromo de 80 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.	66
Tabela 4.7 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 4 e 5 na concentração inicial de cromo de 150 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.	71
Tabela 4.8 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.	72
Tabela 4.9 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=120$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.	72
Tabela 4.10 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.	72
Tabela 4.11 – Tabela comparativa com os resultados obtidos no presente trabalho e por Moura (2012), com valores em porcentagem de remoção de Cr (VI), cromo total e SSV (inicial e final).	74

LISTA DE SÍMBOLOS

Cr (III)	Cromo trivalente
Cr (VI)	Cromo Hexavalente
Cr ₀	Concentração inicial de cromo hexavalente
CE	Campo eletromagnético
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
COT	Carbono orgânico total
τ_r	Tempo de residência do efluente exposto ao campo
V_{RC}	Volume do reator exposto ao campo magnético
Q	Vazão da bomba
t	Tempo real de aplicação do campo sob a cultura mista do efluente tratado
n	Número de vezes que o efluente percorreu o volume do reator sob ação do campo

RESUMO

O processo acelerado de industrialização tem contribuído muito para a poluição ambiental e a contaminação das águas por substâncias tóxicas como o cromo representa um grande problema atualmente. Por isso há a busca por novos métodos de tratamento para estes efluentes. Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de uma cultura mista sob a ação de um campo magnético no tratamento de efluentes contaminados com cromo hexavalente. A cultura mista utilizada já encontrava-se no banco de cultura do Laboratório de Engenharia Bioquímica da Faculdade de Engenharia Química da UFU, sendo cultivada e mantida sob refrigeração. O campo magnético foi gerado por uma corrente elétrica que percorre um condutor e produz um campo magnético ao redor do condutor, tendo o mesmo comportamento de um ímã. O campo magnético produzido foi pulsante, com onda quadrática, de intensidade e frequência constantes. Construiu-se um sistema de tratamento constituído de um reator tanque agitado, com agitação mecânica constante, acoplado a um reator tubular onde o efluente era bombeado na presença do campo magnético. A cultura mista em questão não passou pelo processo de adaptação a elevadas concentrações de cromo hexavalente. Analisou-se a remoção pela cultura mista aplicando-se o campo em diferentes frequências (2, 5 e 10 Hz), sendo a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L. Com a frequência que apresentou os melhores resultados de remoção avaliou-se o primeiro uso das células, seguido do primeiro e segundo reusos das células. Com as células do segundo reuso, avaliou-se a substituição das células por inóculo novo, em duas quantidades distintas, de um e dois terços de inóculo. Os melhores resultados foram obtidos com aplicação do campo de 5 Hz, removendo 100% de todo cromo hexavalente e cromo total do efluente após 2 horas de experimento. Não foi observado redução no estado de oxidação do cromo hexavalente e a biodegradação da matéria orgânica ficou acima de 86,71%. Os reusos das células também foram estudado em diferentes concentrações iniciais de cromo (80, 120 e 150 mg/L) com aplicação de campo de 5 Hz. As remoções de cromo total para o primeiro uso e primeiro reuso das células ficaram acima de 96% e 93%, respectivamente, em todas as concentrações estudadas, já o segundo reuso a remoção foi acima de 90% para as concentrações de 80 e 120 mg/L, e de 62,60% para 150 mg/L.

Palavras-chave: Cultura mista, cromo, campo magnético, reuso de células.

ABSTRACT

The accelerated process of industrialization has contributed much to environmental pollution and water contamination by toxic substances such as chromium, and is currently a big problem, so the search for new methods of treatment for the effluent. This study aimed to evaluate the behavior of a mixed culture under the action of a magnetic field in the treatment of wastewater contaminated with hexavalent chromium. The mixed culture used was already present in the laboratory of Biochemical Engineering, School of Chemical Engineering in UFU, being cultivated and kept cool. The magnetic field was generated by an electric current flowing through a conductor and produces a magnetic field around the conductor, taking the same behavior of a magnet. The magnetic field produced was pulsed, with square wave of constant intensity and frequency. A treatment system was constructed, consisting of a stirred tank reactor with constant mechanical stirring, coupled with a tubular reactor where the effluent was pumped in the presence of the magnetic field. The mixed culture has not gone through the process of adaptation to high concentrations of hexavalent chromium. The chromium (VI) removal by mixed culture applying the field in different frequencies (2, 5 and 10 Hz), with an initial concentration of chromium (VI) 150 mg/L were evaluated. Evaluated was the first use of the cells, followed by the first and second cell reuses. With the second reuse cells, it was evaluated the cell replacement by new cells in two different quantities of one and two thirds of inoculum. The best results were obtained with application of the field 5 Hz, removing 100% of total chromium and hexavalent all of the effluent after 2 hours of the experiment, no reduction was observed in the state of oxidation of Cr and biodegradation of organic matter remained above 86,71%. The reuse of the cells was also studied at different initial concentrations of chromium (80, 120 and 150 mg/L) with application of the field 5 Hz. The removal of total chromium to the first use and first reuse of the cells remained above 96% and 93%, respectively, at all concentrations, however the second reuse removal was over 90% for the concentration of 80 and 120 mg/L and 62,60% for 150 mg/L.

Keywords: Mixed culture, chrome, magnetic field, reuse of cells.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Vivemos em um planeta azul devido à sua quantidade de água, porém apenas uma pequena parcela deste elemento essencial para a vida humana, a água doce, encontra-se em condições de consumo humano e suas atividades cotidianas. Os avanços industriais vêm acompanhados de uma grande produção de efluentes contaminados com elevada carga tóxica de metais pesados. Uma vez descartados nos corpos receptores promovem alterações no meio ocasionando desequilíbrios, sérios problemas ambientais, afetando também a saúde do homem. Saber utilizar os recursos hídricos de forma sustentável, garantindo seu uso hoje e no futuro tornou-se um grande desafio para a humanidade.

A contaminação de efluentes com cromo, um metal pesado, amplamente utilizado em diversos setores industriais destaca-se especialmente em curtumes que empregam uma grande quantidade de sais de cromo. Este é utilizado no curtimento do couro, pois estabiliza a estrutura da pele, proporcionando qualidade, durabilidade e resistência ao couro (PACHECO, 2005).

O cromo apresenta diversos estados de oxidação, com diferentes características químicas e efeitos biológicos, sendo o cromo trivalente e o cromo hexavalente comumente encontrados na natureza. O Cr (VI) é considerado cancerígeno e mutagênico, muito solúvel, podendo penetrar na célula através de transportadores de fosfato e sulfato. O Cr (III), por outro lado é menos tóxico e menos solúvel, portanto mais estável (MATOS et al., 2008).

Atualmente, a precipitação química é o tipo de tratamento empregado pelas indústrias, que para a redução do cromo (VI) a (III), utilizam-se agentes que reduzem e neutralizam o pH do meio, ocorrendo então a precipitação do cromo (III) (WANG e SHEN, 1997). Este tratamento, além de inserir mais produtos químicos no efluente, muitas vezes não consegue atingir os limites estabelecidos pela legislação, cada vez mais rigorosos. Diante da problemática advinda do descarte constante de efluentes contaminados com cromo, a necessidade de tratamentos eficientes se faz presente. Assim, busca-se por processos mais limpos, eficientes e que gerem baixos custos.

O uso de tecnologias biológicas no tratamento de efluentes contaminados com cromo tem sido alvo de estudo por diversos pesquisadores, pois uma variedade de micro-organismos

(bactérias, fungos, algas, leveduras e protozoários) apresentam mecanismos de tolerância e resistência, tais como: adsorção, absorção, a metilação, oxidação e redução conseguindo produzir um sistema de defesa diante da toxicidade do metal tóxico (ZAHOOR e REHMAN, 2009).

Várias são as vantagens na utilização de micro-organismos em processos de biotratamentos, dentre elas pode-se citar três: primeiramente é a alta seletividade destes organismos, segundo o bioprocessamento pode ocorrer *in situ*, ou seja, no local contaminado, além de não apresentarem uma contaminação secundária, e terceiro o baixo custo no tratamento (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

A influência de campos magnéticos estáticos e o seu mecanismo de interação em sistemas biológicos tem sido um tema de grande interesse por muitos anos (HONG, 1995; ROSEN, 2003). Pesquisas nesta área revelam mudanças morfológicas e bioquímicas importantes provocadas por esses campos, apontando essa técnica como uma nova ferramenta fundamental para as pesquisas no futuro da biociência (FOSTER et al., 2003; MEHEDINTU e BERG, 1997).

Campos eletromagnéticos variáveis no tempo induzem o fluxo de corrente. Na faixa de frequências < 300 Hz, a impedância elétrica das membranas celulares é elevada. O fluxo de corrente, principalmente através do líquido extracelular do tecido, induz mudanças no potencial elétrico que existe através das membranas celulares e afeta o tecido eletricamente excitável se suficientemente intenso (SAUNDERS et al., 1990).

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

Há alguns anos diversos trabalhos relacionados à remoção biológica de cromo vêm sendo desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Química, na Universidade Federal de Uberlândia. Dalcin (2009) verificou a remoção de cromo hexavalente utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo, operando em um filtro biológico de fluxo contínuo. Leles (2010) estudou a cinética de remoção de Cr (VI) e de cromo total de um efluente sintético, utilizando um sistema constituído por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado e empregando cultura mista de micro-organismos proveniente de curtumes. Moura (2012) avaliou a influência da aplicação do campo magnético na remoção de Cr (VI) e cromo total,

utilizando, também cultura mista originária de curtumes. Brandão (2013) avaliou o desempenho do sistema de tratamento constituído por biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de cromo e matéria orgânica, de um meio sintético, utilizando cultura mista de micro-organismos originária de lodo industrial, como inóculo.

Para o desenvolvimento deste trabalho, teve-se como objetivo geral a avaliação do comportamento de uma cultura mista sob a ação de um campo magnético no tratamento de efluentes contaminados com cromo hexavalente. Para esta finalidade foi empregado um sistema de tratamento com reator tanque agitado acoplado a um reator tubular onde o efluente era bombeado na presença de campo magnético. No processo foi utilizada uma cultura mista isolada apresentando grande potencial de remoção de cromo (VI), sendo avaliado o comportamento das células na remoção do cromo no seu primeiro uso e também quando reutilizadas no processo. Para simular prováveis composições de efluentes de curtumes foi utilizado efluente sintético.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o uso de reatores com duas agitações distintas: magnética e mecânica;
- Avaliar o efeito de diferentes frequências de campo magnético: 2, 5 e 10 Hz;
- Avaliar o uso de diferentes concentrações iniciais de cromo (VI): 80, 120 e 150 mg/L;
- Avaliar o uso e reusos das células;
- Avaliar o ponto de saturação das células;
- Analisar a concentração de cromo no interior das células através da sua ruptura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cromo

O elemento químico cromo é um metal de transição, de cor branca prateada, resistente à corrosão, muito duro e um tanto frágil quando puro. Foi isolado em 1797, pelo químico e farmacêutico francês Louis Nicolas Vauquelin. A denominação cromo, do grego chroma (cor), é devido à variedade de cores de seus complexos. O cromo é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente nos estados de oxidação trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}). As funções bioquímicas e os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação (SUSSULINI e ARRUDA, 2006).

O cromo trivalente é o estado de oxidação mais estável e considerável energia é requerida para oxidar ou reduzir essa espécie. É considerado um nutriente essencial para humanos e animais, e desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que o cromo (III), orgânico na forma biologicamente ativa, facilite a interação da insulina com seus receptores celulares (ATSDR, 2000; SILVA e PEDROZO, 2001). Contudo, o cromo (VI) é tóxico, carcinogênico e mutagênico tanto para animais e como para seres humanos (MATOS et al., 2008), além de estar relacionado a danos clínicos sendo a pele e o aparelho respiratório as principais vias de intoxicação.

2.1.1 Toxicidade do cromo

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, 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 (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Os compostos de cromo VI são tóxicos quando ingeridos, sendo a dose letal de cromatos solúveis em adultos (DL50) 50 a 70 mg.kg⁻¹. Em níveis não letais, o cromo VI é carcinógeno. A maioria dos compostos de cromo (VI) irritam os olhos, a pele e as mucosas

(ANDERSON, 1997). Em sistemas biológicos, a redução do cromo (VI) a cromo (III) resulta na geração de radicais livres, os quais podem formar complexos com alvos intracelulares. Os efeitos na saúde de compostos de cromo pode variar de acordo com a via de exposição, com certos efeitos específicos, dentre eles, efeitos carcinogênicos (ATSDR, 2000; SILVA e PEDROZO, 2001).

Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em altos níveis de concentração, mas a hexavalente é mais tóxica que a trivalente e a tetravalente. Os compostos de cromo (VI) são mais solúveis em água que as formas III e IV, porque o íon Cr^{+6} se hidrolisa rapidamente, de modo que somente as formas neutras ou aniônicas ocorrem em água. Em sistemas biológicos, o cromo hexavalente é muito móvel, sendo por isso o mais importante nos estudos ambientais, de contaminação de alimento e de saúde (DUBEY et al., 2001).

Os metais tendem a se acumular em plantas e animais aquáticos, penetrando nesses organismos através da superfície do corpo e de estruturas respiratórias, e também por ingestão de material particulado e água, criando uma condição de toxicidade, ocasionando distúrbios na função metabólica, implicando em possíveis mudanças na distribuição e na abundância de populações, além de mudanças morfológicas, fisiológicas, bioquímicas, comportamentais e reprodutivas (ELDER, 1988).

Os micro-organismos apresentam grande capacidade adaptativa colonizando ambientes nos quais outras formas de vida não seriam viáveis, como ambientes contaminados com metais pesados. Com o tempo essas espécies desenvolveram mecanismos para resistir à toxicidade desses metais, como efluxo dessas substâncias do ambiente intracelular, plasmídeos que conferem resistência, adsorção, metilação do DNA, e biotransformação do metal, diretamente por enzimas ou indiretamente por metabólitos intracelulares.

Uma vez que o uso do cromo e sua entrada no meio ambiente através de rotas antropológicas vem sendo cada dia maior, a legislação está mais rigorosa e o tratamento de efluentes com metais tem recebido considerável atenção. No Brasil o CONAMA determina as faixas de concentrações adequadas para o descarte de efluentes contaminados com cromo no meio ambiente, como será visto a seguir.

2.1.2 Legislação e o cromo

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, responsável por

determinar os parâmetros de monitoramento para o controle da qualidade das águas, de tal forma que elas possam ser destinadas de forma correta e sem prejuízos para o meio ambiente.

Com relação ao cromo, a resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, estabelecendo que os efluentes desta natureza somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a 0,1 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente.

Quando a concentração de metais pesados nos efluentes industriais excede os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, que pode resultar na alteração das características físico-químicas da água, na redução da biodiversidade e na contaminação de organismos vivos (HAYASHI, 2001). Além disso, presença desses elementos também tende a reduzir a capacidade de auto recuperação do ambiente, devido à ação tóxica sobre os micro-organismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica contida na água, causando assim redução da sua qualidade.

O objetivo do gerenciamento de resíduos contendo cromo é ser implementado com o intuito de minimizar o impacto causado ao meio ambiente, e conseqüentemente ao homem, pelo despejo de efluentes contendo este metal. Na sequência serão apresentadas algumas aplicações do cromo nas indústrias.

2.2 Usos do cromo

A cromita é o minério que quando transformado, por meio de diferentes reações químicas, produz os principais produtos de cromo (sais, óxidos, metal, ligas) que serão utilizados industrialmente. Dentre os usos, pode-se destacar a conversão em óxido de cromo (VI), usado nas cromações (galvanoplastias) e como oxidante; a fabricação de produtos químicos utilizados em curtumes, como pigmentos, preservativos para madeira (cromato de sódio), em sínteses orgânicas, em catálises e alóides fotossensíveis (HSDB, 2000).

Seus usos mais comuns, e por conseguinte suas principais fontes no meio ambiente, são a mineração e as indústrias de cromagem e de curtimento de couro para confecção de bens de consumo (SILVA e PEDROZO, 2001).

O cromo é usado em grande escala para a transformação de peles de animais em um produto que resiste à biodegradação: o couro. O composto aplicado nesse processo é o sulfato de cromo III, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, comumente referido como sal de cromo (MOTA, 2001). Os

sais de cromo se relacionam à reação com proteínas na etapa de curtimento que transforma o colágeno da pele em couro, pelo entrelaçamento das protofibrilas do colágeno. Como essa etapa é fundamental na produção de couros, grandes quantidades destes sais são usadas e conseqüentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final (LELES, 2010).

2.2.1 Processamento do couro

Para que a pele se torne o couro, um produto nobre, é necessário que ela passe por uma série de tratamentos industriais (ribeira, curtimento e acabamento), etapas indispensáveis para a conservação, evitando principalmente a putrefação do couro. O consumo de água é necessário em várias as etapas, o que conseqüentemente produz um considerável volume de efluentes. A seguir, tem-se as principais etapas do processamento do couro:

Esfola: A etapa de esfola se refere à retirada da pele do animal que é chamada de pele fresca, crua, ou “in-natura”, ou mais comumente denominada verde. Após a esfola a pele bovina, que possui cerca de 60% de água, está sujeita à ação das bactérias que existem no meio e à decomposição provocada pelas enzimas nela existentes, que passa a ser significativa decorrida 3 a 4 horas do “post-mortem” (tempo médio), provoca perda da matéria-prima que será transformada em couro, o que refletirá na qualidade do couro pronto.

Conservação: A conservação tem como principal finalidade à preservação da pele, interrompendo o seu processo de decomposição, que tem início logo após o abate e esfola do animal. O cloreto de sódio é bastante empregado nos curtumes, pois além de promover a desidratação das peles também tem um efeito bactericida secundário. Com certeza o fator limitante para o emprego do cloreto de sódio nos próximos anos é a quantidade de resíduo sólido gerado e o efluente líquido a ser tratado. Como a salga provoca desidratação é necessário maior consumo de água para remover o sal e provocar a reidratação das peles.

Remolho: Processo de limpeza e condicionamento das peles para as etapas seguintes. Neste processo se procura repor a quantidade de água que a pele tinha antes de iniciar sua conservação.

Depilação: Nesta etapa visa-se a remoção dos pêlos. A depilação ocorre como resultado da hidrólise da queratina que constitui a epiderme. Este ataque resulta no rompimento da ponte dissulfeto, com a conseqüente degradação da queratina. Os depilantes mais comumente

empregados são o sulfeto de sódio, o sulfidrato de sódio, os compostos aminados e os complexos enzimáticos.

Caleiro: O termo caleiro é empregado particularmente para indicar a ação do hidróxido de cálcio sobre o colágeno com a finalidade de potencializar a reatividade deste. Após o caleiro parte do cálcio encontra-se quimicamente combinado com o colágeno.

Descarne: O descarne é uma operação mecânica que retira a camada inferior da pele, o tecido subcutâneo, também denominado de hipoderme, facilitando assim a penetração dos produtos químicos.

Divisão: A divisão é uma operação que tem como finalidade dividir as peles ou couros em duas ou mais camadas paralelas à flor (horizontal). A camada superficial é denominada flor e a inferior recebe o nome de raspa.

Desencalagem: A etapa de desencalagem deve ser entendida como o processo de redução da alcalinidade da tripa, que foi provocada, principalmente, pela depilação e pelo caleiro, preparando, então, a pele para receber o curtente.

Purga: A purga é um processo de natureza enzimática (em pH fracamente alcalino) para a limpeza da estrutura fibrosa, através da remoção de materiais queratinosos, gorduras e proteínas não fibrosas restantes das etapas anteriores.

Píquel: Denomina-se píquel o processo salino e ácido ao qual são submetidas as tripas, após a desencalagem e a purga. Este processo antecede ao curtimento. Na etapa de píquel o pH é normalmente reduzido de 8,5 – 7,0 para valores que variam de 1,8 – 4,5, dependendo do tipo de curtente e do sistema de trabalho empregado.

Curtimento: O conceito de curtimento pode ser entendido como a estabilização da estrutura da pele, mais especificamente do colágeno da pele, mediante modificações estruturais, que garantem à pele imputrescibilidade. Os couros curtidos ao cromo recebem o nome de “wet-blue”, cuja tradução literal é azul úmido, devido à coloração que os curtentes de cromo fornecem ao couro. Entretanto, os sais de cromo curtentes apresentam coloração verde.

O curtimento 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, onde 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 do piquel ou formulado em banho novo, à parte (PACHECO, 2005).

As operações de pré-acabamento e acabamento que dão sequência ao processamento do couro são de igual importância do processamento em si, pois conferem ao mesmo, as características finais como maciez, toque, elasticidade, brilho, cor e certas propriedades mecânicas (JOST, 1996). Estas operações envolvem secagem, condicionamento, recorte, lixamento, eliminação do pó de lixamento, acabamento, prensagem e medição da área do material.

No mercado global, 90% dos couros são produzidos através do curtimento mineral com uso, principalmente, de sais de cromo, em função das características de maciez, resistência mecânica e térmica proporcionadas por este curtente ao produto final. Os restantes 10% dos couros são curtidos com produtos vegetais, principalmente os compostos polifenólicos contidos nos taninos de acácia. Apesar de apresentarem resistência mecânica e térmica menores e maciez não tão pronunciada quanto os couros curtidos com cromo, os couros curtidos com taninos vegetais são mais pesados, com boa capacidade de reter gravações (estampas) e podem ser facilmente lixados (HOINACK et al., 1994).

2.2.2 Impactos gerados pelo uso do cromo em curtumes

Quanto ao consumo de água, a indústria do couro se caracteriza por consumir grande quantidade nos processos, pois muitas etapas de tratamento da pele se realizam em fase aquosa. Cerca de 30 a 40 litros de água são necessários por quilograma de pele processada. As operações de pré-curtimento consomem aproximadamente 15 a 22 litros de água/kg de pele processada; a operação de curtimento consome 1 e 2 litros/kg, e o pós-curtimento 2 e 4 litros/kg de pele processada. As lavagens contribuem com 11,5 a 13 litros/kg da água usada para processamento. Consumos maiores de água, de 50 litros de água/kg de pele processada, podem ocorrer devido ao uso ineficiente da água (Revista química e derivados, 2005).

A concentração de Cr (VI) no efluente gerado pelos curtumes encontra-se na faixa de 10-200 ppm. Esses efluentes devem ser tratados e a concentração de Cr (VI) reduzida, porque sua presença afeta o processo de nitrificação de ambientes aquáticos e produz um aumento substancial de matéria orgânica. A máxima concentração de Cr (VI) permitido pelas leis

ambientais varia para os diferentes países. No Brasil este limite é usualmente estabelecido em 0,05 ppm (AGUADO et al., 1991).

Um dos aspectos mais graves da contaminação com cromo é sua biomagnificação nas cadeias tróficas, processo que leva a altos níveis de cromo nas espécies superiores da cadeia alimentar, muito acima dos níveis de cromo encontrados no ar e na água (LEITE, 2002). Diante das consequências advindas da introdução indiscriminada do cromo no meio ambiente, indústrias de diversos setores fazem uso de tratamentos para garantirem o cumprimento da legislação, e especialmente para preservação do meio ambiente. Alguns dos tratamentos mais utilizados são apresentados a seguir.

2.3 Métodos para remoção do cromo

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo metais (em geral constituídos pelas etapas de neutralização, coagulação, floculação, decantação e filtração) apresentam algumas deficiências, dentre elas o custo no tratamento e a dificuldade de atingir os valores dos limites residuais estabelecidos pela legislação vigente. Tais limites nem sempre são facilmente alcançados devido à diversidade de íons metálicos presentes em função dos diversos descartes efetuados.

2.3.1 Precipitação química

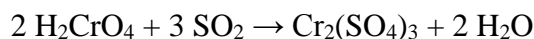
Uma das formas mais utilizadas para a remoção de Cr^{6+} de efluentes é através da precipitação. Precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado por ser cristalino ou coloidal pode ser removido através da filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna saturada com uma substância em particular (VOGEL, 1981).

A precipitação química é frequentemente empregada para o tratamento de metais pesados nos efluentes. O tratamento químico convencional envolve redução de Cr (VI) a Cr (III) por um agente redutor sobre baixos valores de pH e subsequentes ajustes do pH da solução a valores próximos ao neutro para precipitar Cr (III) como hidróxidos (WANG e SHEN, 1997).

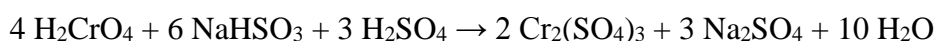
A precipitação química apresenta bons resultados para altas concentrações (acima de 100 mg/L), sendo necessário adicionar alguns sais para aumentar a cinética de precipitação em concentrações mais baixas, não atingindo muitas vezes os padrões exigidos pela

legislação. O uso de hidróxido de sódio é um método comum em laboratórios de rotina, sendo muito utilizado por instituições, devido à praticidade e por não exigir equipamentos sofisticados (GROMBONI, 2010).

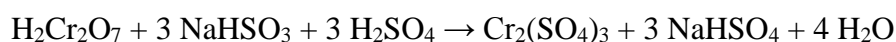
A redução do íon cromato, o Cr (VI) para a forma trivalente ocorre pela ação do dióxido de enxofre ou compostos derivados (bissulfitos), em pH ácido inferior a 2,5, sendo que a velocidade da reação diminui consideravelmente se o pH estiver acima de 3,5.



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



ou



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

2.3.2 Troca iônica

É a transferência de íons, específicos, desde uma solução aquosa pouco concentrada para outra (mais concentrada), por meio de uma resina. O processo utiliza como base o fenômeno de uma resina ser capaz de trocar seus íons fracamente ligados por outros, provindos da solução aquosa, quando a resina e a solução aquosa são postas em contato.

Alguacil et al. (2004) realizaram um estudo sobre a adsorção de Cr (III) na resina de troca iônica Amberlite IR-120 em coluna. A concentração inicial em solução foi de 1g.L^{-1} e o fluxo de solução de $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ foi passado através da coluna por uma bomba peristáltica. Os autores mostram que cerca de 100% de cromo foi removido da resina após 30 minutos.

Gode e Pehlivan (2005) conduziram experimentos de absorção em batelada de cromo hexavalente em resinas macroporosas contendo o grupo funcional amina terciária. Os experimentos de batelada utilizaram soluções sintéticas, com concentrações de Cr^{+6} de 20 a 100 mg.L^{-1} , em contato com quantidades de resina que variaram de 0,2 a 1g. A adsorção de Cr (VI) pelas resinas é rápida, ou seja, já nos primeiros 15 minutos foi atingida uma remoção de 90-95%, atingindo o equilíbrio em 30 minutos de contato solução-resina.

2.3.3 Osmose reversa

A osmose reversa é uma tecnologia amplamente aplicada na dessalinização da água, produção de água potável e mais recentemente vem sendo usada como etapa terciária no tratamento de efluentes. As vantagens no uso desta tecnologia estão na simplicidade de projetar e operar, baixa necessidade de manutenção, e são de natureza modular, tornando a expansão dos sistemas fáceis, além de permitir a combinação com outros processos de tratamento (CHELME-AYALA et al., 2009).

Esta tecnologia emprega membranas semipermeáveis que permitem a separação da solução em duas correntes: permeado, contendo a água purificada que passa pela membrana e o concentrado, a parte que contém sais e compostos retidos e, portanto, precisa de uma opção de gestão adequada e ambientalmente amigável (MAUGUIN e CORSIN, 2005).

Ameri et al. (2008) estudaram as condições ótimas para a remoção de Cr de efluentes utilizando um módulo espiral de osmose reversa, sendo a concentração inicial de cromo de 10 mg/L, o pH entre 6 e 7, 25°C e com aplicação de uma pressão de 200 psi. Nestas condições, remoções de Cr acima de 99% foram obtidas, demonstrando que o processo é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes contaminados com cromo.

2.3.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é a produção eletroquímica de agentes de desestabilização que neutralizam a carga elétrica dos poluentes presentes na solução. Um reator de eletrocoagulação consiste de um reservatório em que a solução está contida juntamente com dois eletrodos: um ânodo e um cátodo. Uma fonte externa fornece a energia necessária para a dissolução do ânodo chamado de eletrodo sacrificial, que normalmente é de alumínio ou de ferro (EMAMJOMECH e SIVAKUMAR, 2009). O gás hidrogênio é liberado da superfície do cátodo e ajuda a flutuar as partículas floculadas para a superfície em um processo chamado eletrofloculação (CHEN, 2004).

Akbal e Camci (2010) estudaram a remoção de cobre, cromo e níquel, a partir de placas de metal de águas residuais por eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio. Os resultados mostraram que a remoção de metal aumentou com o aumento da densidade de corrente, o pH e condutividade. Os resultados indicaram que a eletrocoagulação com um par de eletrodos de Fe-Al foi muito eficiente e é capaz de atingir remoções de 100% de Cu, 100% de Cr e 100% de remoção de Ni a um tempo de eletrocoagulação de 20 minutos, uma

densidade de corrente de 10 mA/cm² e um pH de 3,0. Correspondentes consumos de energia e de eletrodo foram determinadas como 10,07 e 1,08 kWh/m³ kg, respectivamente.

2.3.5 Biossorção e bioacumulação

O estudo de tecnologias para remover metais do meio ambiente se faz cada vez mais presente, pelo fato dos metais não se decomporem como a matéria orgânica, e assim acumularem-se nos níveis tróficos das cadeias alimentares. Mesmo em quantidades pequenas, muitos cátions de metais são tóxicos, tornando o processo de depuração das águas de elevado custo e, em muitas vezes, economicamente inviável (OLIVEIRA e SILVA, 2011). Diante destas situações, a remoção através da biossorção e bioacumulação de metais em biomassa está se mostrando como uma técnica promissora.

As interações entre materiais biológicos e os íons das espécies metálicas podem ser divididas em duas principais categorias (ÖZTÜRK et al., 2004):

a) Bioacumulação: processo que envolve o metabolismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa.

b) Biossorção: processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa e é independentemente da energia.

No caso da biomassa ativa, a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do micro-organismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica, sendo que a interação entre o metal e o micro-organismo se dá através do metabolismo deste. O metal é captado pelas células vivas que utilizam diferentes caminhos, como o transporte através da membrana celular, a síntese de proteínas intra e extracelulares com capacidade de formar ligação com metais, a precipitação extracelular e a formação de complexos como resultado da excreção de metabólitos (RIZZO e LEITE, 2004).

A biossorção é a captação passiva de íons metálicos através de materiais biológicos, e é uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas sendo de grande importância, uma vez que apresenta baixo custo de operação, alta eficiência e possível regeneração do biossorvente (SEOLATTO et al., 2009). Destaca-se como uma grande alternativa para remoção de metais, pois, quando comparada com os processos convencionais, apresenta reconhecidas vantagens como: os metais podem ser removidos da solução independentemente do grau de toxidez, os tempos de operação são pequenos quando o equilíbrio é alcançado, não produz compostos secundários com toxicidade e pode ser altamente seletiva (FERREIRA et al., 2007).

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2004).

A biossorção é um processo constituído por duas etapas. A primeira consiste em uma rápida adsorção dos íons metálicos, carregados positivamente, junto à parede celular, por meio de ligações de superfície, principalmente com grupos iônicos negativos presentes nas superfícies das células, como o revestimento polissacarídeo encontrado em muitos micro-organismos. Essa etapa é independente do metabolismo celular. Em seguida ocorre a difusão lenta e controlada para o interior da célula (bioacumulação). O transporte para o interior da célula se dá tanto por difusão do íon metálico através da membrana celular, quanto por transporte ativo mediado por uma proteína transportadora. Os metais são concentrados por meio de uma combinação de processos passivos de acúmulo, como precipitações e formação de complexos intra e extracelulares. Porém, existem algumas limitações práticas significativas neste processo, como a inibição do crescimento celular, quando a concentração de íons de metais torna-se muito elevada, assim como as condições do meio, como valores extremos de pH e altas concentrações de sais. A natureza do íon metálico (correlações envolvendo o raio do íon ou a função carga-raio) também pode afetar o processo (BREZONIK et al., 1991; DIRILGEN, 2001).

2.4 Tratamento biológico de efluentes

Os processos biológicos de tratamento reproduzem em escala de tempo e área os fenômenos de autodepuração que ocorrem na natureza. Os processos de tratamento biológicos têm como princípio utilizar a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão como substrato para micro-organismos que através dos processos de respiração e/ou de fermentação da biomassa reduz substâncias complexas a compostos simples, como sais minerais, gases (gás carbônico, nitrogênio gasoso, metano e outros), água e novos micro-organismos.

Atualmente, vários tipos de processos biológicos para tratamento de águas residuárias estão disponíveis. Dependendo da presença ou não de oxigênio durante a degradação biológica, tais processos podem ser divididos em dois grandes grupos: aeróbios e anaeróbios. Em ambos os casos, os micro-organismos utilizam os poluentes do efluente em suas reações bioquímicas, para obtenção de energia e para o crescimento celular (AQUINO, 2004).

Wang e Xiao (1995) realizaram estudos em batelada para avaliar o efeito de fatores ambientais sobre a redução do Cr (VI) por *Bacillus sp.* e *Pseudomonas fluorescens* LB 300, utilizando condições aeróbias e glicose. As maiores taxas de redução de Cr (VI) foram obtidas com concentrações iniciais de células mais elevadas, pH 7 e 30°C, sendo que para o *Bacillus sp.* a redução diminuiu com o aumento das concentrações iniciais de cromo, já para *Pseudomonas fluorescens* LB 300 a redução aumentou continuamente ao longo de todo o intervalo de teste (20-100 mg/L).

Zahoor e Rehman (2009) isolaram bactérias resistentes ao cromo de efluentes industriais e a *Bacillus sp. JDM-2-1* e *S. capitatus* apresentaram melhores resultados na redução do cromo para a forma trivalente, menos tóxica, de 85% e 81%, respectivamente. Os autores concluíram que as bactérias isoladas podem ser exploradas na biorremediação de cromo hexavalente, uma vez que tem potencial para reduzir o cromo hexavalente para a forma trivalente.

De acordo com Grady (1985), o uso de cultura mista, em pesquisas, proporciona algumas vantagens em relação ao uso de cultura pura, devido a dois fatores. O primeiro é a capacidade biodegradativa de uma comunidade, que é muito maior do que a de uma espécie isolada, tanto quantitativamente quanto qualitativamente. O segundo fator está relacionado à maior resistência da comunidade à substâncias tóxicas, devido a presença de uma variedade de micro-organismos. Dessa forma, conforme apontado por Kataoka (2001), em um meio contendo cultura mista, o produto metabólico de uma espécie pode ser degradado por outra, o que pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um micro-organismo em especial que seja capaz de degradar totalmente o composto de interesse.

2.5 Mecanismo de redução do Cr (VI)

A remoção microbiana do Cr (VI) a partir de soluções pode ser dividida nas seguintes fases: (a) a ligação do cromo para a superfície da célula, (b) a translocação do cromo para dentro da célula, e (c) a redução do cromo (VI) a cromo (III) (SINGH et al., 2011). O mecanismo de redução bacteriana para o Cr (VI) varia de cepa para cepa, dependendo de suas atividades biogeoquímicas e os padrões de utilização de nutrientes que afetam diretamente a resistência/tolerância ao cromato (LOVLEY e COATES, 1997; MEGHARAJ et al., 2003).

Toda a remediação do Cr (VI) feita por micro-organismos segue um ou uma combinação dos três mecanismos de redução. Estes são:

- (i) em condições aeróbicas, isto é associado com redutases de cromato solúveis que utilizam NADH ou NADPH como cofactor;
- (ii) em anaerobiose, algumas bactérias, como *Desulfotomaculum reducens* (TEBO e OBRAZTOVA, 1998), podem utilizar o Cr (VI) como um elétron aceitante na cadeia de transporte de elétrons, e,
- (iii) redução de Cr (VI) também pode ocorrer por meio de reações químicas associadas com compostos presentes no intra/extra celular, tais como aminoácidos, nucleotídeos, açúcares, vitaminas, ácidos orgânicos ou glutatona.

A redução do Cr (VI) pode também acompanhar mecanismo de resistência do plasmídeo que representa um processo de desintoxicação potencialmente útil para várias bactérias (WANG et al., 1990; CERVANTES et al., 2001; PATTANAPIITPAISAL et al., 2001). Assim, a propriedade de bactérias, o que é particularmente útil para uma abordagem de biorremediação eficaz, é o que combina uma elevada tolerância/ resistência com a capacidade de reduzir o Cr (VI) a um estado de oxidação menos tóxico, o Cr (III).

A redução do Cr (VI) para Cr (III) foi explicada por SUZUKI et al. (1992), sendo que a reação em condições aeróbicas ocorre em duas etapas: o Cr (VI) aceita um elétron da molécula de NADH e gera Cr (V) como intermediário (Eq. 1), na sequência o Cr (V) aceita dois elétrons da mesma coenzima para formar Cr (III) (Eq. 2), sendo que a primeira etapa acontece de forma mais rápida que a segunda etapa:



Suzuki et al. (1992) propôs o modelo de redução de dois passos como mencionado acima, acreditando que este modelo é aplicável para outro sistema de redução biológica de Cr (VI), embora possa ser diferente da de outros organismos, em que estes passos seguem por caminho não enzimático, por enzimas distintas, ou por uma única enzima.

Segundo Cheung e Gu (2007), na presença de oxigênio, a redução microbiana do Cr (VI), ocorre como um processo de dois ou três passos. Inicialmente o Cr (VI) é reduzido a um intermediário de vida curta, Cr (V) e/ou Cr (IV) antes da redução para o termodinamicamente produto final estável, Cr (III). Para melhor visualização das diferentes rotas do Cr (VI) no interior das células tem-se a Figura 2.1 abaixo:

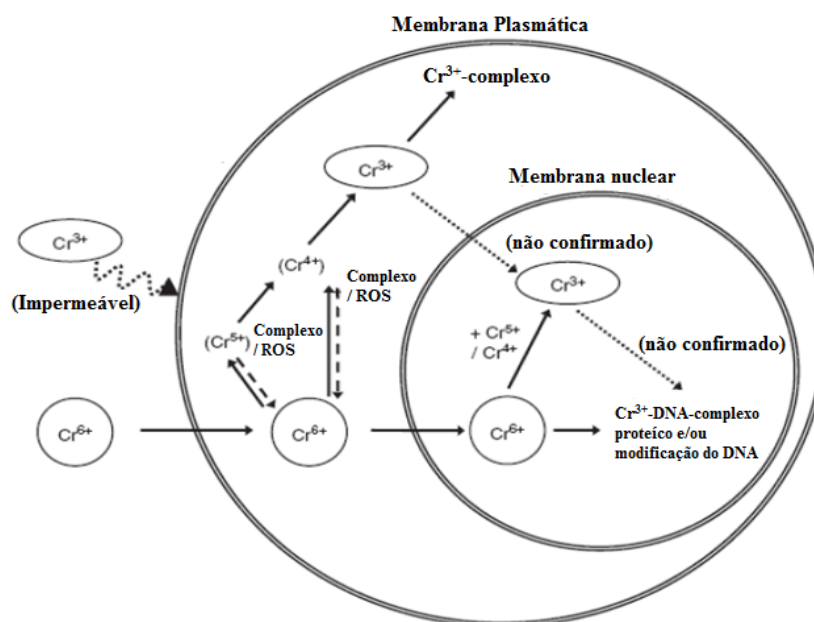


Figura 2.1 – Esquema do funcionamento da toxicidade e mutação do Cr (VI) em uma célula.

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)).

O Cr (V) é submetido a um ciclo redox de um elétron para regenerar o Cr (VI) por transferência do elétron de oxigênio. O processo produz uma espécie reativa de oxigênio, que combina facilmente com complexos DNA-proteína. No entanto, é atualmente pouco claro se a redução de Cr (V) a Cr (IV) e o Cr (IV) para Cr (III) é espontânea ou mediada por enzimas.

Assim, a redução microbiana de Cr (VI) pode ser resultado de uma resposta ao stress da cepa que ocorre através da atividade enzimática (WILLIAMS e SILVER, 1984) ou indiretamente através da produção de um composto que pode reduzir o Cr (VI) (LOVLEY, 1993; FENDORF e LI, 1996). O mecanismo de redução de bactérias foi previamente descrito e apresentado em condições aeróbicas e anaeróbicas, como mostrado na Figura 2.2 (CHEUNG e GU, 2007).

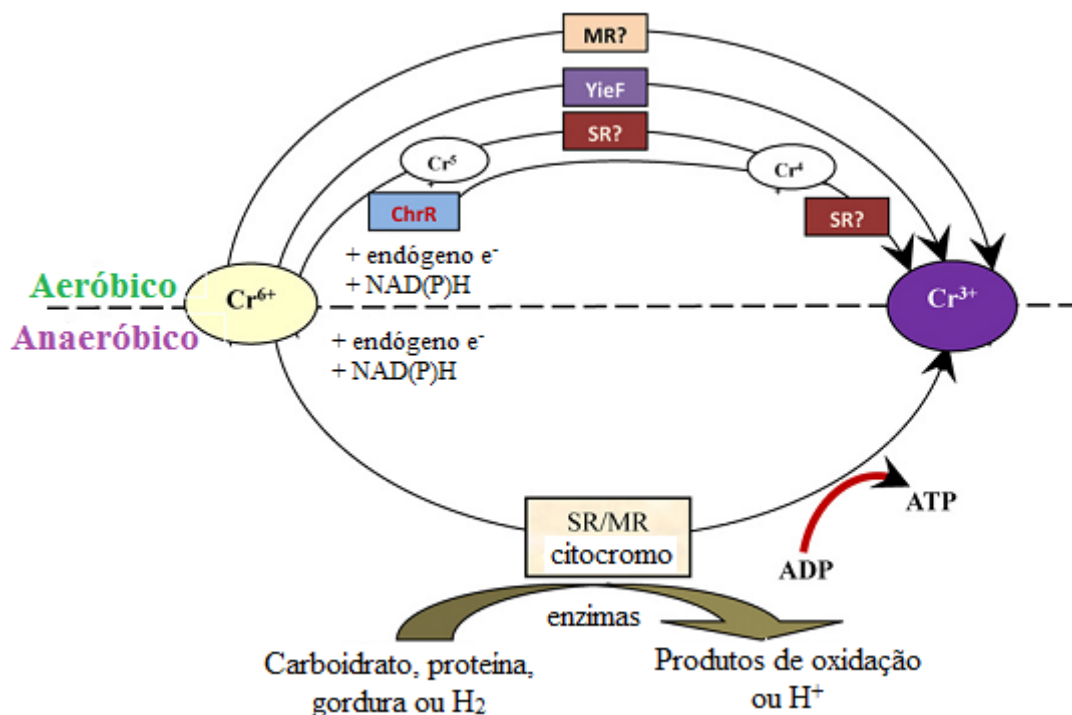


Figura 2.2 – Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbicas (superior) e anaeróbicas (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN (1995) apud CHEUNG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

Cheung e Gu (2007) em sua revisão bibliográfica sobre os mecanismos de desintoxicação do cromo (VI) por micro-organismos mostraram que na presença de oxigênio, a redução microbiana de Cr (VI) geralmente é catalisada por enzimas solúveis, 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 a Cr (III). Uma redutase associada à membrana de *B. megaterium* TKW3 foi isolada, porém a sua cinética de redução ainda não teve uma caracterização. Em condições anaeróbicas, ambas as enzimas solúveis e associadas à membrana do sistema de transferência de elétrons foram notificadas mediante redução de Cr (VI) como um processo fortuito acoplado a oxidação de um substrato doador de elétrons. Neste processo, Cr (VI) serve como acceptor terminal de elétrons na transferência dos elétrons da cadeia e frequentemente envolvem citocromos (por exemplo, b e c).

Pode notar-se que a resistência ao cromo e a sua redução não são necessariamente relacionadas, Cr (VI) pode ser reduzido tanto por linhagens Cr (VI)-sensíveis e cepas resistentes, mas nem todas as bactérias Cr (VI) resistentes reduzem o Cr (VI) a Cr (III). A redução de Cr (VI) também pode ocorrer indiretamente pela atividade bacteriana. Por exemplo, Fe (II) e HS⁻, os produtos finais do metabolismo do ferro e as bactérias reductoras de sulfato, pode catalisar a redução de Cr (VI) (FENDORF et al., 2000; WIELINGA et al., 2001; ARIAS e TEBO, 2003).

2.6 Influência de campos magnéticos em micro-organismos

Um fenômeno notável é a resposta original de muitos organismos para o campo magnético fraco da Terra, usado por muitos organismos para a orientação espacial e navegação. Estes organismos têm desenvolvidos sistemas que utilizam a magnetita biogênica (Fe₃O₄) como sensores de campo (HONG, 1995), presentes em bactérias magnetotáticas e em vários tecidos de organismos mais complexos. Por outro lado, os dados experimentais sobre os efeitos biológicos do CME (campo magnético estático) fraco (comparáveis em intensidade de campo com os campos geomagnético) são muito limitadas (SEMN et al., 1980).

Há evidências substanciais indicando que campos magnéticos estáticos de intensidade moderada são capazes de influenciar uma série de sistemas biológicos, especialmente aqueles cuja função está intimamente ligada às propriedades dos canais da membrana (ROSEN, 2003).

A ação de campos magnéticos estáticos em sistemas biológicos é ligada a uma propriedade da estrutura molecular da membrana, que tem o potencial para ser influenciada por estes campos. Muitos compostos inorgânicos e praticamente todos orgânicos têm algum grau de diamagnetismo. Um mecanismo geral para a ação de campos magnéticos estáticos de intensidade moderada em sistemas biológicos seria em virtude do seu efeito sobre a estrutura molecular das membranas excitáveis, um efeito suficiente para modificar a função dos canais de íon-específico incorporados. CME de intensidade moderada podem afetar a rotação das moléculas de fosfolipídios da membrana em virtude das suas propriedades diamagnéticas coletivas, assim explicando virtualmente todos os efeitos biológicos atribuídos a estes campos (ROSEN, 2003).

No entanto, algumas características surpreendentes de ação de campos magnéticos em sistemas biológicos, como revelam os estudos dos últimos 10 anos, complicam a interpretação

dos mecanismos subjacentes. Em primeiro lugar, os efeitos distintos são observados a relativamente baixas energias dos campos magnéticos. Em segundo lugar, a presença simultânea de campos magnéticos estáticos e alternados acaba por ser o ideal para interação do campo com sistemas biológicos. Em terceiro lugar, pode ser que a resposta biológica pode ser detectada apenas com algumas "janelas" de parâmetros do campo magnético em inesperadamente baixa amplitude (< 1 Gauss) e frequências (8-60 Hz).

Células e organismos vivos são capazes de responder a uma grande variedade de estímulos ambientais e estresses (incluindo campo magnético), levando a mudanças intracelulares e extracelulares (SAFFER e PHILLIPS, 1996) que podem ser classificadas como irreversível-reversível ou estrutural-funcional, e mudanças para as células e os seus organelos. As modificações celulares e moleculares induzidas quando um campo magnético interage com materiais biológicos são, no entanto, dependentes da duração da exposição, da penetração do tecido, e da geração de calor devido as correntes induzidas, que por sua vez está relacionada com a sua intensidade e frequência. Além disso, as respostas celulares dependem não apenas da intensidade e da frequência do campo, mas também do tipo de campo (estático ou oscilatório), na forma de onda (sinusoidal, quadrada, etc), no estado biológico (COSSARIZZA et al., 1989; WALLECZEK e LIBURDY, 1990) e com o tipo de células expostas.

Os efeitos descritos para as respostas de membrana para campos magnéticos são consistentes com a reorientação demonstrada de domínios diamagnéticos moleculares dentro da membrana (ROSEN, 1993). É do conhecimento geral que as alterações morfológicas e estruturais, para a membrana do plasma interfere em muitas características estruturais e funcionais das células, conduzindo, por exemplo, a mudanças na forma celular, o arranjo do citoesqueleto, o fluxo de íons, da distribuição do receptor, a fagocitose, etc. Modificações na forma da célula e na membrana do plasma como uma consequência da exposição ao CM (campo magnético) ou CEM (campo eletromagnético) foram também relatados em muitas células diferentes (HAMADA et al., 1989; PARADISI et al., 1993; SANTORO et al., 1997; LISI et al., 2000; CHIONNA et al., 2003; RIETI et al., 2004).

As razões para tais modificações ainda são obscuras, no entanto, a noção geral que os campos magnéticos regulem íons e microvilosidades dos substratos poderia explicar a formação de formas anormais de microvilosidades (GARTZKE e LANGE, 2002). Para resumir, as modificações morfológicas (em especial, a formação de saliências de vesículas e microvilosidades lamelares) pode ser considerada uma resposta ao estresse comum pelas células à exposição ao campo magnético estático. Na verdade, modificações nas células e na

superfície em resposta à exposição ao campo magnético parece ser um processo altamente conservado, tendo também sido detectada em organismos invertebrados (OTTAVIANI et al., 2002; GOBBA et al., 2003).

A adesão celular é um passo fundamental em muitos processos fisiológicos, como o desenvolvimento, o contato célula-célula, diferenciação, etc, deixando claro porque qualquer alteração da superfície das moléculas afeta a aderência.

Rosen (1993, 2003) estudou a superfície externa de células U937 diferenciadas e não diferenciadas. Aquelas que foram expostas ao campo magnético estático, por pelo menos 24 horas, mostram-se completamente diferentes daquelas que não foram expostas. Também foi observado que nem todas as moléculas da superfície celular foram modificadas da mesma maneira, ou na mesma medida (quantidade e distribuição). Isto pode ser devido às diferentes propriedades diamagnéticas das moléculas individuais. Ajudando a explicar, então, porque a adesão ao substrato é influenciada pelo campo magnético estático.

Mittenzwey et al. (1995) estudou a ação de campos eletromagnéticos de frequência extremamente baixa em diferentes cepas de bactérias. Os resultados globais deste estudo indicam que CEM de FEB podem atuar sobre as bactérias como um fator de co-estresse, sendo que a capacidade de tolerar este estresse advindo de campos eletromagnéticos de FEB depende das boas condições em que elas se encontram. Assim, um organismo debilitado ou doente pode ser mais facilmente influenciado.

Horiuchi et al. (2000) cultivaram a bactéria *Escherichia coli*, aerobiamente, em meio LB (Luria-Bertani), composto de: 10 g/L de polipeptona, 5 g/L de extrato de levedura, 10 g/L de NaCl, suplementado com ácido glutâmico a 43 °C, com pH ajustado para 7, sob a ação de campos magnéticos na faixa de 52.000 a 61.000 Gauss. O número de células neste experimento, na fase estacionária, foi 100.000 vezes maior do que o grupo que não estava submetido ao campo magnético. Acredita-se que a quantidade de fator sigma S, codificado pelo gene rpoS do grupo submetido ao campo magnético, é maior que o do grupo controle, indicando que a atividade do gene rpoS pode ser afetada pelo alto campo magnético.

Huang et al. (2009) observaram através de microscópio de elétrons como os campos magnéticos estáticos podem afetar a viabilidade de células de *E. coli*. Todos os dados revelaram que a superfície da célula foi danificada quando exposta ao campo magnético estático. A superfície das células não tratadas era lisa e completa, enquanto a superfície das células tratadas com o campo magnético estático foi quebrada especialmente nos dois extremos das células. Isto pode ser causado por um forte efeito da oxidação de radicais livres

de oxigênio, que foram produzidos por tratamento de campo magnético estático (BROCKLEHURST e McLAUHLAN, 1996; KOHNO et al., 2000).

Moura (2012) avaliou a influência da aplicação do campo eletromagnético na remoção de Cr (VI) e Cr Total, utilizando, também cultura mista originária de curtumes.

2.7 Trabalhos realizados pelo Laboratório de Engenharia Química da UFU

Com base nestas considerações, trabalhos foram realizados pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando uma cultura mista na redução biológica do cromo (DALCIN et al., 2011; LELES et al., 2011; MOURA, 2012; BRANDÃO, 2013).

Dalcin (2011), utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo em um filtro biológico de fluxo contínuo. A concentração de 58,82 mg/L apresentou os maiores valores de remoção de cromo, numa faixa de 56 a 73%. O tempo médio de residência utilizado na maioria dos experimentos foi de 24 h. Em seu trabalho, Dalcin (2011) alcançou boas taxas de remoção de cromo hexavalente indicando de que esta técnica é factível, eficiente e econômica.

Leles (2011) verificou, através de um Planejamento Experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC), que as concentrações de cloreto de amônio e acetato de sódio que maximizaram a remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total, foram de 1 g/L e 6 g/L respectivamente. No trabalho de Leles (2011) obteve-se 100% de remoção de Cr (VI) e cromo total de um efluente sintético contendo cromo na concentração inicial de 120 mg/L, após 168 horas. Neste caso foi utilizado um sistema constituído por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado operando com cultura mista de micro-organismos previamente adaptada.

Moura (2012) estudou o efeito do campo eletromagnético aplicado em uma cultura mista na remoção de cromo hexavalente. Aplicou-se diferentes frequências (1, 2, 5 e 10 Hz) e concentrações iniciais de cromo, num reator batelada. Neste trabalho observou-se que os melhores resultados foram obtidos para a frequência de campo magnético de 5 Hz, com máxima redução de cromo VI, melhor remoção de cromo total e DQO. Observou também que para a frequência de 10 Hz houve morte celular, não sendo observado para menores frequências. E quanto maior a concentração inicial de cromo, menor foi a redução de cromo hexavalente.

Brandão (2013) avaliou o desempenho de um sistema de tratamento constituído por biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de cromo e matéria orgânica, de um meio sintético, utilizando cultura mista de micro-organismos originária de lodo industrial, como inóculo. No trabalho de Brandão (2013) a cultura mista, cultivada livre, alcançou reduções significativas, sendo que este percentual de remoção se manteve acima de 91%, em 60 dias de experimento.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Fonte de micro-organismos

A cultura mista utilizada para a execução deste trabalho já se encontrava no laboratório de Engenharia Bioquímica da Faculdade de Engenharia Química da UFU, sendo mantida sob refrigeração. Esta cultura mista foi a mesma empregada no trabalho de Moura (2012). Estes micro-organismos, por serem provenientes de curtumes, já foram expostos à ambientes contendo Cr (VI) e, apresentavam certa resistência à presença deste contaminante. Este comportamento levou ao desenvolvimento deste trabalho na busca de melhorias do processo para favorecer o potencial de tratamento por esta cultura.

3.2 Adaptação dos micro-organismos ao meio de cultura

Para o crescimento e manutenção dos micro-organismos foi utilizado o meio de cultura com composição apresentado na Tabela 3.1. O meio de cultura teve seu pH ajustado inicialmente para 6.

Tabela 3.1 – Composição do meio de cultura para a manutenção dos micro-organismos.

Reagentes	[g/L]
NH ₄ Cl	1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,2
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,001
CH ₃ COONa.3H ₂ O	6
K ₂ HPO ₄	0,5
Levedura Cervejeira Residual	3
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,001

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 50 mL de cultura e 200 mL de meio de cultura. Durante 60 dias foi realizada a adaptação ao meio de cultura e o aumento da concentração de inóculo. Os erlenmeyers contendo o meio e a cultura mista foram colocados

sob constante agitação a 150 rpm, a temperatura de 27 ± 1 °C, durante 24 horas. Após este período as amostras foram centrifugadas numa rotação de 8000 rpm, à temperatura em torno de 25 ± 1 °C, durante 10 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi armazenado para posterior tratamento e o sólido transferido para novo meio de cultura. Para acompanhar o crescimento dos micro-organismos realizou-se a análise de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), segundo APHA (2005).

3.3 Fonte de Cr (VI)

Nos experimentos realizados no presente estudo, foi utilizado como fonte de cromo hexavalente o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) P.A., marca Vetec. A proporção utilizada de dicromato de potássio para obter 1 mg/L de Cr (VI) foi de 2,82 mg/L de $K_2Cr_2O_7$.

3.4 Construção do reator

Para a realização deste trabalho foi montado um reator em escala laboratorial no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Faculdade de Engenharia Química. Para melhor visualização, a Figura 3.1 apresenta o reator construído, sendo focada a parte tubular que ficou sob ação do campo magnético aplicado. Já a Figura 3.2 apresenta o sistema de tratamento completo, com o reator batelada, conectado a parte tubular na qual o efluente tratado era bombeado sob a ação do campo magnético.

O reator empregado neste trabalho consistiu de duas partes, sendo uma parte o reator batelada e a outra o reator tubular. A primeira parte, o reator tanque agitado, estava acoplada a um agitador mecânico, com agitação constante de 550 rpm. Deste reator o efluente homogeneizado seguia por bombeamento para o reator tubular.

A segunda parte, o reator tubular, consistia de uma mangueira atóxica, de diâmetro interno 10 mm, comprimento 428 cm, totalizando um volume de 336 mL. Para que toda a extensão do reator tubular fosse exposta ao campo magnético, esta foi enrolada em suporte e posicionada no centro do campo magnético.

O bombeamento do efluente foi realizado a uma vazão de 330 mL/min, utilizando uma bomba peristáltica Watson Marlow, modelo 520S. Portanto, o efluente por bombeamento percorria toda a tubulação (ficando sob ação do campo) e retornava para o reator batelada. Outro reator de mesma configuração foi construído, porém fora da ação do campo, a título de

comparação do comportamento entre as duas culturas de micro-organismos durante o processo de remoção do cromo.

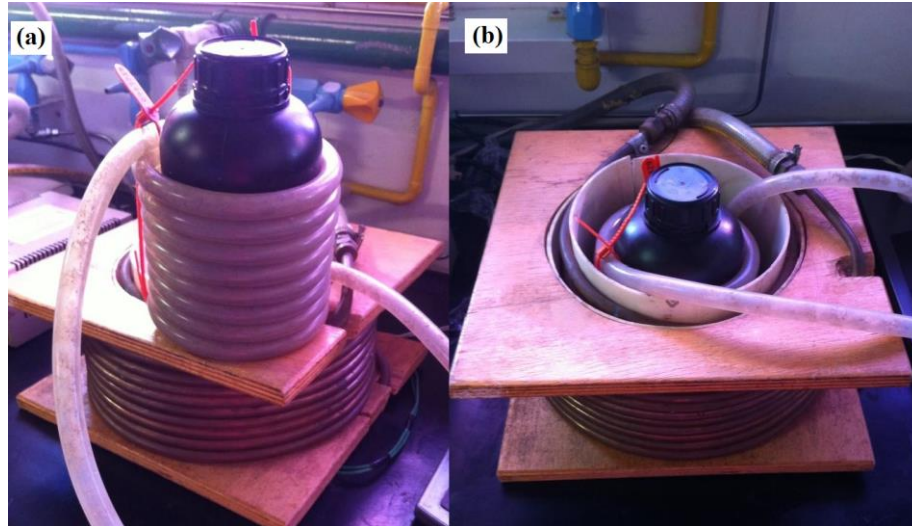


Figura 3.1 – (a) Parte tubular do reator, no qual o campo foi aplicado. (b) Localização do reator tubular na parte interna da serpentina, onde o campo magnético foi gerado.



Figura 3.2 – Foto do reator batelada com ligação tubular utilizado para realização dos experimentos.

Fixou-se a vazão de bombeamento em 330 mL/min, vazão na qual não foi observada decantação do inóculo utilizado na tubulação, e a rotação do agitador mecânico foi de 550 rpm.

3.5 Unidade de Campo Magnético

Os experimentos com campo magnético foram conduzidos utilizando-se um equipamento gerador do campo magnético pulsado, que consistia de uma bobina ligada a um controlador de frequência. A Figura 3.3 expõe uma representação esquemática do campo magnético e a Figura 3.4 uma foto real do mesmo.

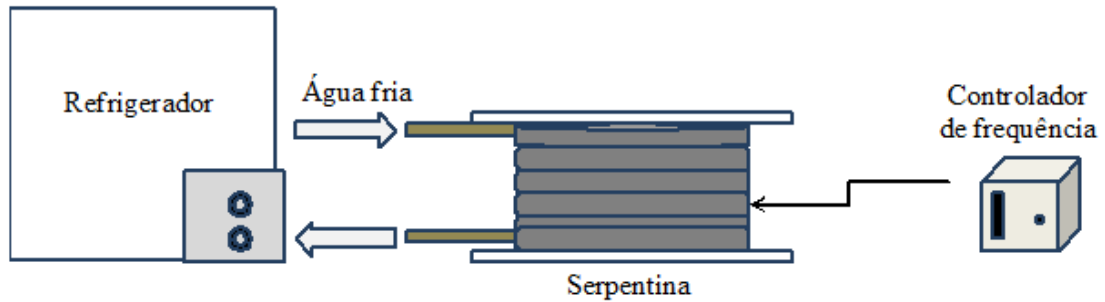


Figura 3.3 – Representação esquemática da unidade de campo magnético.

O funcionamento do campo magnético se baseia na produção de corrente elétrica que percorre um condutor no formato de uma serpentina, que é suportada numa base, e produz um campo magnético ao redor do condutor, tendo o mesmo comportamento de um ímã. No centro da base do condutor foi colocado o reator tubular para ficar sob ação do campo produzido.



Figura 3.4 – Foto da unidade de campo magnético.

O campo produzido foi pulsante, com onda do tipo quadrática, de intensidade e frequência constantes. A bobina foi refrigerada por água proveniente de um refrigerador. A

água passa em uma serpentina sobre fiação da bobina. O equipamento foi construído pelo professor Dr. Ernane José Xavier da Costa – professor da USP de Pirassununga-SP.

3.6 Avaliação da influência do campo magnético sobre o Cr (VI)

Para avaliar a existência de qualquer influência do campo sobre o estado de oxidação do cromo hexavalente, realizou-se um teste no qual não se utilizou a cultura mista. Neste teste a concentração inicial de Cr (VI) foi de 150 mg/L e a frequência do campo magnético foi de 5 Hz. O tempo de exposição do efluente ao campo foi de 39,6 minutos, totalizando 6 horas de processo. Analisou-se a concentração de cromo hexavalente a cada duas horas de processo.

3.7 Avaliação da influência do tipo de agitação do efluente

Fixou-se o volume inicial do reator em 1,5 L e a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L e estudou-se a influência da agitação no comportamento dos micro-organismos e a ação destes na remoção do cromo e da carga orgânica. Para isto utilizou-se um reator agitado com pá de agitação (agitação mecânica) e outro com agitação magnética. Nestes testes as mesmas condições operacionais e a mesma concentração de inóculo foram empregadas para os dois reatores. Estes testes foram realizados sem a aplicação do campo magnético no reator construído.

3.8 Uso de diferentes frequências de campo magnético

Estudou-se o comportamento da cultura mista na remoção de cromo total, hexavalente e do carbono orgânico total aplicando-se diferentes frequências de campo magnético. Para isto, fixou-se a concentração inicial de cromo hexavalente em 150 mg/L e variou-se a frequência em 2, 5 e 10 Hz. A condição sem a aplicação do campo magnético também foi avaliada.

3.9 Estudo da cinética do processo de remoção do cromo com reuso das células para diferentes concentrações iniciais de cromo

Para a realização do estudo da cinética do processo de remoção do cromo total do efluente com diferentes concentrações iniciais de cromo hexavalente através da biorremoção

com uso e reuso de células, foram propostos. A Figura 3.5 apresenta um esquema do uso e reusos das células para a execução dos Testes 1, 2 e 3.

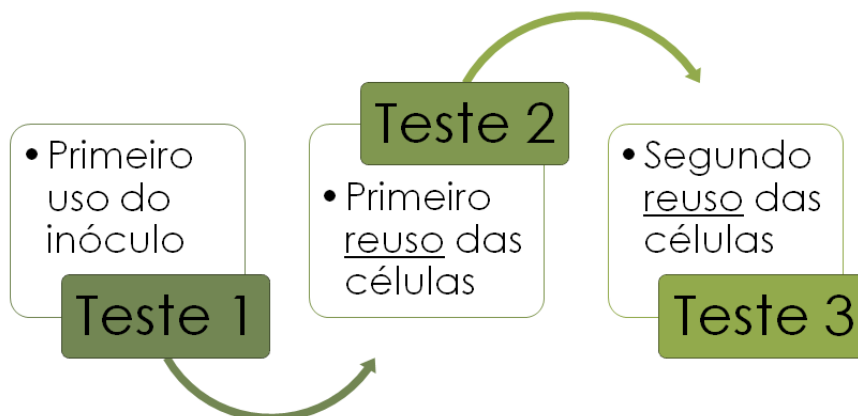


Figura 3.5 – Representação esquemática do uso e reusos das células nos Testes 1, 2 e 3.

3.9.1 Teste 1 (Primeiro uso das células)

Com o propósito de verificar a influência na remoção do cromo (VI) e a remoção do carbono orgânico total, variou-se a concentração inicial de cromo (VI) e estudou-se o comportamento frente a essa mudança. O acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como fonte de carbono. A concentração de acetato de sódio foi escolhida por dados apresentados na literatura (DERMOU et al., 2005; DERMOU et al., 2007; CHEN e GU, 2005). As concentrações de cromo hexavalente escolhidas foram 80, 120 e 150 mg/L; sendo que a determinação das duas primeiras concentrações foi baseada nas concentrações de cromo (VI) geralmente presentes nos efluentes de curtumes e a outra concentração visou estudar o comportamento da cultura mista diante de uma carga de cromo hexavalente mais elevada.

3.9.2 Testes 2 e 3 (Reuso das células)

Com o objetivo de analisar o comportamento do reuso das células, centrifugou-se ao final do Teste 1 todo o efluente tratado a 8000 rpm, durante 10 minutos, sendo que o sobrenadante foi armazenado para descarte posterior e o corpo de fundo (células) foi ressuspensão em meio de cultura, deixado em temperatura ambiente durante 24 horas, para ser reutilizado no reator no próximo experimento (Teste 2). Ao final do Teste 2, o mesmo procedimento empregado no final do Teste 1 foi realizado, ou seja, todo o efluente foi

centrifugado, o corpo de fundo ressuspenso em meio de cultura e mantido em temperatura ambiente para ser reutilizado no reator para a realização do Teste 3.

As concentrações iniciais de cromo hexavalente empregadas nos usos e reusos das células foram de 80, 120 e 150 mg/L. Avaliou-se o comportamento da cultura mista na remoção de cromo (VI), cromo total, carbono orgânico total, contagem de células, e a abertura de células. Estes testes foram realizados com aplicação de campo com o melhor valor de frequência obtidos no item 3.8.

3.9.3 Testes 4 e 5 (Substituição de inóculo)

Após os reusos das células (Testes 1, 2 e 3), avaliou-se o comportamento das células diante da substituição de parte destas para a introdução de inóculo novo, sem histórico de cromo. Foram realizados dois ensaios distintos, sendo que no primeiro um terço das células foram retiradas e substituídas por inóculo novo (Teste 4) e o segundo com a substituição de dois terços de células para a entrada de inóculo novo (Teste 5). Uma representação esquemática da quantidade de células substituídas em cada teste é apresentada pela Figura 3.6.

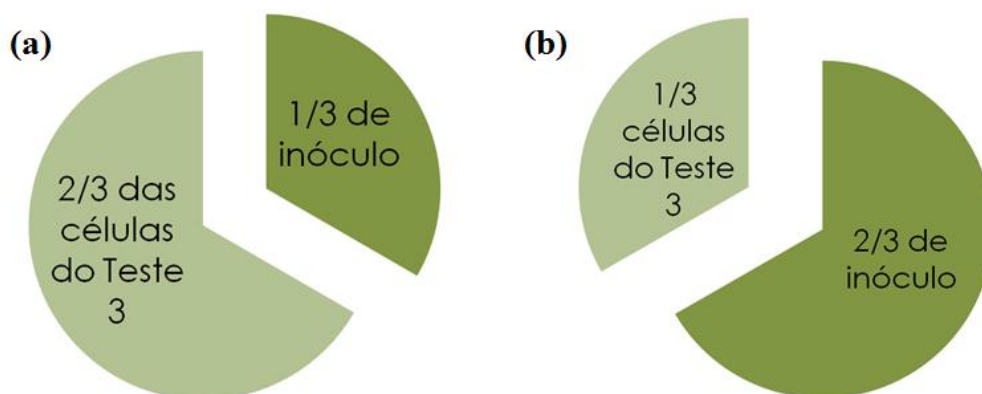


Figura 3.6 – Representação esquemática da quantidade de células substituídas para realização do: (a) Teste 4 e (b) Teste 5.

Nestes testes as condições operacionais foram mantidas, assim como as análises realizadas. Não foi avaliado o comportamento da cultura mista para a concentração inicial de 120 mg/L, por ser uma concentração intermediária, tendo como análise apenas as concentrações extremas de cromo (VI) de 80 e 150 mg/L.

3.10 Porcentagem de cromo no interior das células

Avaliou-se a porcentagem de cromo no interior das células, sendo coletadas durante os experimentos duas amostras distintas, uma ao início da operação, após 5 minutos e outra ao final das 28 horas de processo. As concentrações iniciais de cromo hexavalente foram 80 e 150 mg/L, nos Testes 1, 2, 3, 4 e 5, e 120 mg/L para os Testes 1, 2 e 3.

3.11 Cálculo do tempo real de exposição do efluente ao campo

A configuração do reator escolhida para este trabalho, fez com que o tempo de aplicação do campo não fosse o mesmo que o aplicado, uma vez que apenas uma fração do volume total do efluente tratado ficou exposta ao campo magnético. Inicialmente, calculou-se o tempo de residência do reator sob o qual foi aplicado o campo magnético através da Equação 1.

$$\tau_r = \frac{V_{RC}}{Q} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo,

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

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

Q = vazão da bomba (mL/min)

Devido a unidade de campo magnético ter que funcionar durante 30 minutos e ser desligada durante 30 minutos para o resfriamento do sistema, o tempo total de aplicação de campo torna-se a metade do tempo total de operação. E como apenas uma parte do efluente fica sob ação do campo, deve-se calcular o número de vezes que o efluente passa pelo reator e na sequência o tempo real de aplicação, através da Equação 2:

$$t = \tau_r \cdot n \quad (\text{Equação 2})$$

Em que,

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

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

Os cálculos realizados para a determinação do tempo de exposição do efluente ao campo magnético estão disponíveis no Apêndice B.

3.12 Procedimentos analíticos

3.12.1 Análise de cromo hexavalente

Para a quantificação da concentração de cromo, preparou-se uma curva de calibração para relacionar a absorvância com a concentração de cromo, segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro modelo Thermo Spectronic marca Genesys 10 UV, com leitura de absorvância a 540 nm, conforme metodologia de APHA (2005). A curva de calibração foi realizada para uma faixa de concentração de 0,1 a 1 micrograma por mililitro (Apêndice A). Nesta técnica a reação do cromo hexavalente com o reagente d-difenilcarbazida produz uma coloração rosa. Devido ao limite de detecção desta técnica, foram realizadas diferentes diluições para as quantificações.

3.12.2 Cromo total

A concentração de cromo total foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama, empregando o aparelho da marca Shimadzu, modelo AA-7000.

3.12.3 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 Total Organic Carbon Analyzer TOC-L CPH/CPN da Shimadzu.

3.13 Abertura de células

A concentração de cromo total acumulada na camada externa dos micro-organismos utilizados no reator foi determinada através da abertura destas células, em ultrassom, marca Ultrasonic Processor, modelo CV334, sendo o tempo de ruptura de 30 minutos. Em seguida o sobrenadante foi centrifugado a 8000 rpm por 15 minutos e filtrado em membrana 0,45 µm para posterior análise do cromo total.

3.14 Contagem de células viáveis

Procedimento também conhecido como contagem em placa, utilizado para estimar o número de células viáveis (isto é, capazes de se reproduzir) em uma amostra. A metodologia envolve a coleta de alíquotas de uma cultura microbiana em diferentes tempos de crescimento, as quais são então inoculadas em meio sólido. Após a incubação dos meios, geralmente por dois dias, o número de colônias era contado. Neste trabalho a contagem de viáveis foi realizada pela semeadura em profundidade (MADIGAN et al., 2009).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste de Referência – Influência do campo magnético sobre o Cr (VI)

Com o objetivo de avaliar a influência da aplicação do campo magnético sobre os efluentes contaminados com cromo, e se o mesmo pode atuar na redução do cromo hexavalente a cromo trivalente realizou-se este teste. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados da influência do campo magnético de 5 Hz sobre o efluente sintético de cromo (VI).

Tempo (h)	[Cr (VI)] Inicial	[Cr (VI)] Final
0	150	150
2	150	150
4	150	150
6	150	150

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.1, observa-se que a aplicação do campo magnético não teve influência direta na redução do cromo hexavalente, uma vez que, após a aplicação do campo não houve alteração da valência do cromo e as concentrações não foram modificadas com o tempo. Portanto, isto sugere que a atuação do campo seria sobre a cultura mista utilizada e não sobre o cromo hexavalente.

4.2 Influência do tipo de agitação do efluente

Estudou-se a influência do tipo de agitação na remoção do cromo pela cultura mista. Este teste foi proposto, pois ao utilizar a agitação mecânica observou-se o prendimento e acúmulo do inóculo na pá utilizada, conforme a Figura 4.1, o que levou a suspeitar que como parte das células não ficava em contato direto com o efluente isto poderia comprometer a eficiência do processo.



Figura 4.1 – Acúmulo de células na pá de agitação mecânica.

Os resultados deste teste comparativo estão apresentados graficamente pela Figura 4.2:

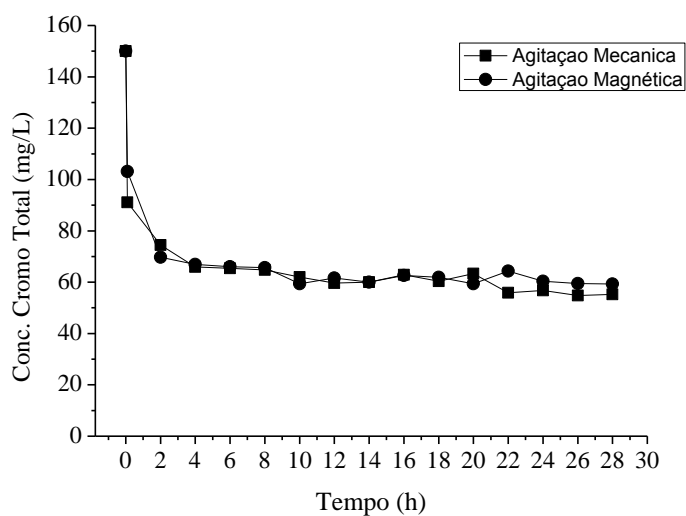


Figura 4.2 – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo para agitação mecânica e magnética, com $Cr_0=150$ mg/L.

De acordo com a Figura 4.2, observa-se que houve o mesmo comportamento de remoção em ambos os tipos de agitação adotados. Portanto, a mesma quantidade de cromo presente no efluente foi removida, independentemente do tipo de agitação escolhido. Neste teste, observou-se apenas a remoção de cromo, não levando em consideração a agitação magnética que devido ao seu maior atrito com as células poderia levar à lise e,

consequentemente, a morte destas, e assim ocorreria apenas a remoção devido à bioadsorção. Assim, visando evitar a lise celular da cultura mista, optou-se por fazer uso da agitação mecânica para os próximos experimentos.

4.3 Uso de diferentes frequências de campo magnético

A cinética do processo de remoção de cromo hexavalente e total, juntamente com o carbono orgânico total, foram analisadas. O gráfico da concentração de cromo total em função do tempo é apresentado na Figura 4.3.

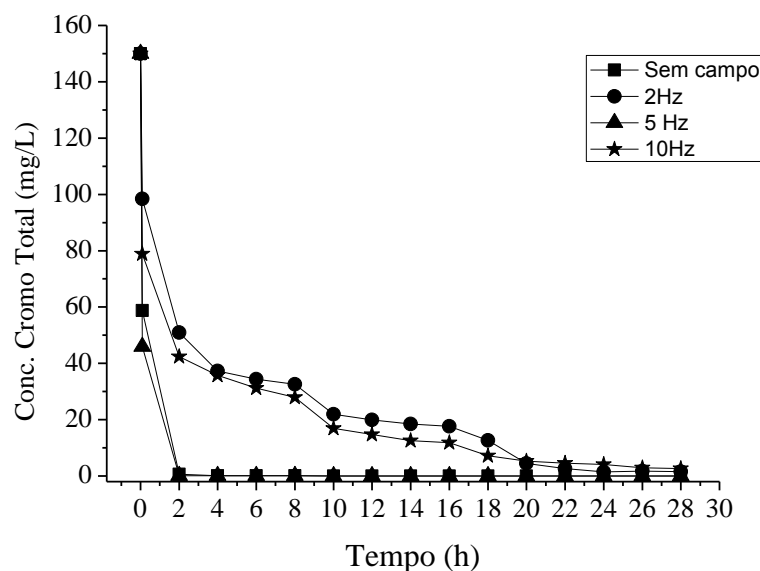


Figura 4.3 – Concentração de cromo total em função do tempo para aplicação de campo em diferentes frequências (2, 5, 10 Hz) e sem ação do campo.

Através da Figura 4.3 verificou-se que nos testes em que não houve aplicação de campo magnético e com aplicação de campo de 5 Hz, a remoção de cromo aconteceu rapidamente, removendo 100% do cromo total após 2 horas de experimento, e após este tempo ficou constante até o final do processo. Os comportamentos nos testes com aplicação do campo de 2 e 10 Hz foram muito semelhantes, porém o cromo total foi removido de forma mais lenta se comparado com a remoção aplicando-se o campo de 5 Hz e na ausência de campo. Com duas horas de experimentos, removeu-se apenas 77,38% e 74,77%, na presença de campo de frequência 2 e 10 Hz, respectivamente. Além disso, foram necessárias 22 horas para conseguir estabilizar a remoção do cromo total nestas condições.

De acordo com os resultados obtidos por Moura (2012), trabalhando com diferentes frequências para o campo magnético (1, 2, 5 e 10 Hz), com a concentração inicial de cromo (VI) de 120 mg/L, obteve-se a melhor condição para a remoção de cromo total com a aplicação do campo na frequência de 5 Hz. Assim como o trabalho de Moura (2012), os resultados de remoção no presente trabalho também se mostraram mais efetivos com a aplicação do campo nesta frequência. Diferentemente dos experimentos realizados por este autor em que metade do tempo total de experimento houve aplicação do campo, o tempo de atuação do campo sobre o efluente tratado neste trabalho foi menor, de 11% do tempo total, já que apenas uma fração do volume total teve contato efetivo com o campo. Outra diferença significativa foi a adaptação do inóculo ao cromo que o trabalho de Moura (2012) realizou, o que não aconteceu no inóculo utilizado no presente trabalho.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de remoção final de cromo (VI) e cromo total em função do tempo, para aplicação de campo em diferentes frequências (2, 5 e 10 Hz) e sem aplicação de campo, com a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L. A tabela com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

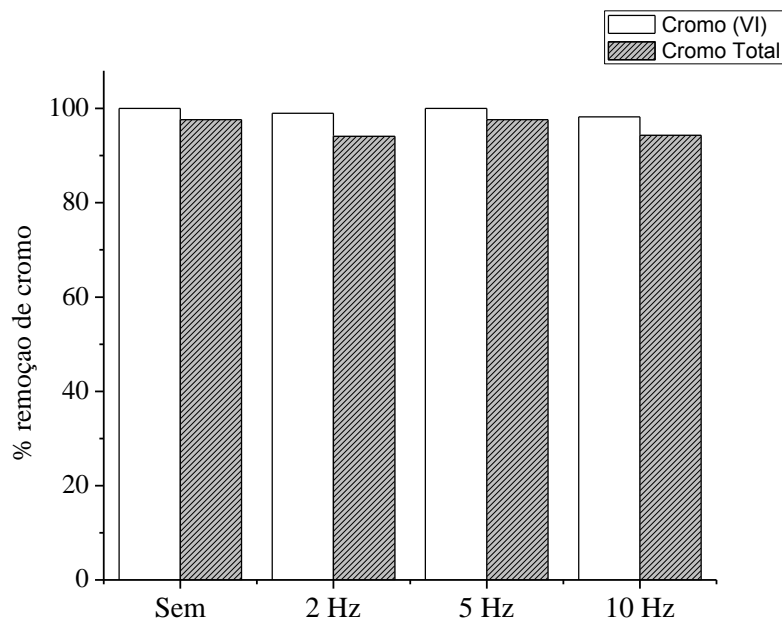


Figura 4.4 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, utilizando as frequências de 2, 5 e 10 Hz e sem campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L.

Ao analisar a Figura 4.4, para todas as condições estudadas, verifica-se que com a aplicação do campo nas frequências de 2, 5 e 10 Hz e sem o campo, as porcentagens de remoções finais de cromo (VI) foram de 98,98%, 100%, 98,24% e 100%, respectivamente.

Nestas mesmas condições, porém para as porcentagens de remoção de cromo total foram de 94,09%, 97,62%, 94,32% e 97,65%.

Com estes resultados, verifica-se que tanto as porcentagens de remoção de cromo total quanto as de cromo hexavalente foram muito próximas, sugerindo que durante o processo de remoção de cromo do efluente, não houve redução significativa do Cr^{+6} para Cr^{+3} . A cultura mista utilizada foi capaz de remover de forma significativa o cromo do efluente em tratamento, pois esta cultura possuía uma resistência ao cromo devido a sua origem de efluente industrial.

Segundo Dönmez e colaboradores (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, seguido da ligação do íon nos sítios de ligação. Assim, busca-se compreender e explicar que a bioadsorção depende não apenas do tipo e composição química da biomassa utilizada, mas também dos fatores físico-químicos externos e da solução química. Os mecanismos responsáveis pela bioadsorção, que podem ser uma combinação de troca iônica, complexação, coordenação, adsorção, interação eletrostática, a quelação e microprecipitação.

Os resultados de concentração carbono orgânico total obtidos em função do tempo estão apresentados na Figura 4.5:

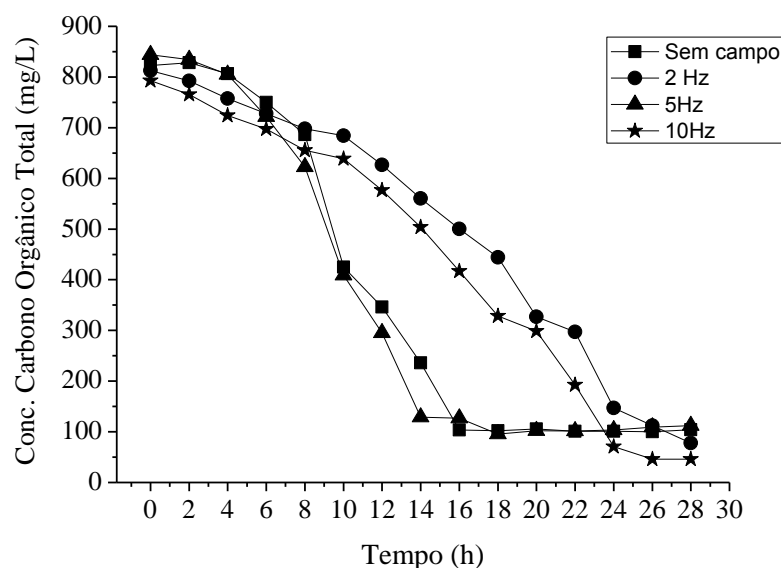


Figura 4.5 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo em diferentes frequências (2, 5 e 10 Hz) e sem aplicação de campo.

Por meio da Figura 4.5 observou-se que a concentração de carbono orgânico total tanto para o teste sem aplicação de campo magnético quanto com campo de 5 Hz, o comportamento foi praticamente o mesmo, saindo de 843,7 mg/L e com 28 horas chegou-se a concentrações próximas a 100 mg/L, apresentando uma remoção final de 86,71% e 87,33%, para estas condições, respectivamente. Com aplicação do campo de 2 e 10 Hz a remoção aconteceu de forma mais lenta que as demais, porém chegando a resultados abaixo de 100 mg/L com remoções finais de 94,22% e 90,43%, respectivamente.

Os resultados mostram que a remoção de carbono está intimamente ligada com a forma que acontece a remoção de cromo total. Uma vez que o inóculo consegue remover todo ou parte do cromo do efluente em que se encontra, deixando o meio em uma condição menos tóxica, o mesmo volta o seu metabolismo para a degradação do carbono, apresentando assim, uma remoção maior do carbono orgânico total.

Neste trabalho o tempo de aplicação do campo magnético ocorreu de forma alternada, e devido à estrutura do reator montado, houve uma parte do efluente que ficou no reator batelada sem a aplicação do campo. Assim, a influência do campo aplicado sobre o inóculo acabou sendo afetada, pois as respostas celulares dependem não apenas da intensidade e da frequência do campo, mas também do tipo de campo (estático ou oscilatório), na forma de onda (sinusoidal, quadrada, etc), no estado biológico (COSSARIZZA et al., 1989; WALLECZEK e LIBURDY, 1990).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos durante os experimentos realizados em diferentes frequências de campo magnético aplicado para a concentração inicial de cromo hexavalente de 150 mg/L.

Tabela 4.2 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) em diferentes frequências de campo, na concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L.

	2 Hz	5 Hz	10 Hz	Sem
Início	9,5.10 ⁹	9,2.10 ⁹	9,8.10 ⁹	1,1.10 ¹⁰
Fim	4.10 ⁷	1,1.10 ⁹	1.10 ⁷	6,5.10 ⁹

De acordo com a Tabela 4.2, as análises de contagem de células indicaram que houve queda na concentração de biomassa de 9,5.10⁹ para 4.10⁷ UFC/mL com aplicação do campo de frequências de 2 Hz, de 9,2.10⁹ para 1,1.10⁹ UFC/mL com o campo de 5 Hz, de 9,8.10⁹ para 1.10⁷ UFC/mL com o campo de 10 Hz e sem aplicação de campo foi de 1,1.10¹⁰ para

$6,5 \cdot 10^9$ UFC/mL. Porém, é necessário destacar que se trabalhou com uma carga elevada de cromo hexavalente (150 mg/L), acima da normalmente praticada pelas indústrias, e mesmo nestas condições críticas o comportamento da cultura mista empregada foi capaz de remover significativamente o cromo do efluente, apresentando remoções de cromo total acima de 90%.

Com base nos resultados obtidos aplicando-se diferentes frequências de campo magnético, tem-se que os melhores resultados obtidos foram quando houve ação do campo de 5 Hz, por este motivo, os próximos resultados que serão apresentados foram todos realizados sob ação do campo nesta frequência (5 Hz) e sem aplicação do campo, a título de comparação.

4.4 Estudo da cinética do processo de remoção do cromo com diferentes concentrações iniciais de cromo (VI) e com reuso de células

A porcentagem de remoção de cromo total em função do tempo para as concentrações iniciais de 80, 120 e 150 mg/L de cromo (VI), aplicando o campo magnético de 5 Hz, no primeiro uso do inóculo foram apresentadas pela Figura 4.6.

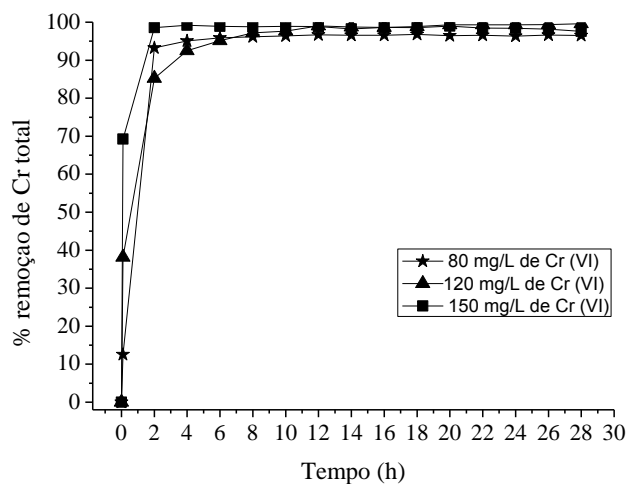


Figura 4.6 – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro uso das células (Teste 1), sob ação de campo (5 Hz).

De acordo com a Figura 4.6, pode-se observar que o perfil de comportamento apresentado pela cultura mista utilizada é muito semelhante para as diferentes concentrações iniciais de cromo (VI). Além disso, verifica-se que inicialmente a remoção de cromo aconteceu de forma acelerada, apresentando com duas horas de experimento remoções acima

de 85%, para todas as concentrações avaliadas. As remoções finais de cromo total foram de 96,52%, 99,61% e 97,62%, para as concentrações iniciais de 80, 120 e 150 mg/L de cromo, respectivamente.

Os perfis de comportamento da remoção do carbono orgânico total, para os Testes 1, 2 e 3, para as diferentes concentrações iniciais de cromo (VI) são apresentados na Figura 4.7.

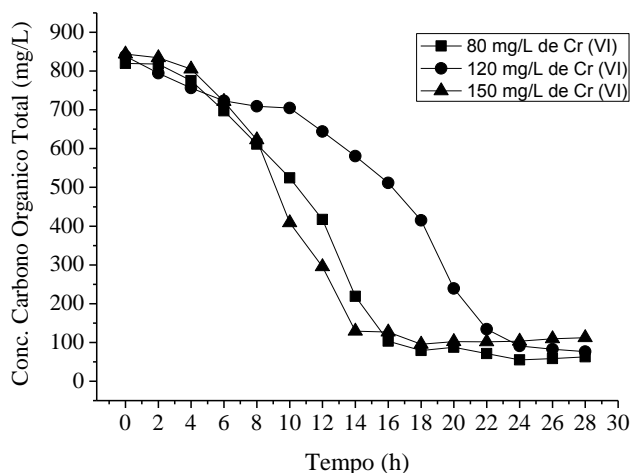


Figura 4.7 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro uso das células (Teste 1), sob ação de campo (5 Hz).

Por meio da Figura 4.7, verifica-se que a biodegradação do carbono pelo inóculo mostrou-se eficiente, independente da concentração inicial de cromo (VI) utilizado. As três concentrações estudadas apresentaram uma remoção final de carbono acima de 85%, sendo que as concentrações iniciais de 80 e 150 mg/L apresentaram menor tempo para estabilizar a remoção (próximo a 18 horas de experimento), já a concentração inicial de 120 mg/L levou 24 horas.

Estes resultados sugerem que as células encontravam-se inicialmente livres de cromo, assim, o metabolismo delas volta-se prioritariamente para a detoxificação do efluente, ou seja, para a remoção de cromo hexavalente, garantindo assim um meio menos agressivo. Na sequência, as rotas metabólicas do inóculo voltam para a remoção do carbono. Isto fica bem claro, pois, analisando as três concentrações na Figura 4.6 e Figura 4.7, observa-se que quase todo o cromo foi removido em 2 horas, com remoções de cromo acima de 85% e que somente após 4 horas a remoção do carbono se torna efetivo. Nas primeiras 6 horas de experimento, as remoções de carbono orgânico total foram de 92,36%, 90,92% e 86,71%, e as remoções de

cromo total foram de 96,52%, 99,61% e 97,62%, para 80, 120 e 150 mg/L de cromo (VI), respectivamente.

Reutilizando as células do Teste 1 para o segundo teste, obteve-se o gráfico do comportamento de remoção do cromo total que está na Figura 4.8.

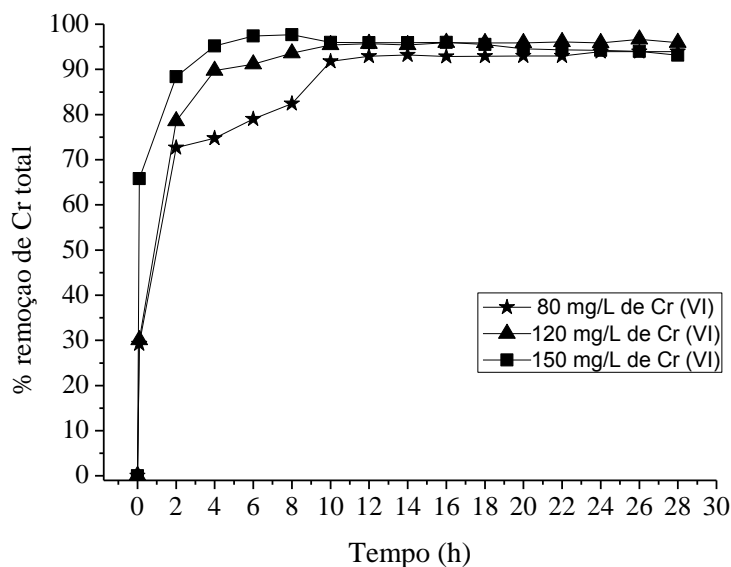


Figura 4.8 – Perfil de remoção de cromo total (em %) em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no primeiro reuso das células (Teste 2), sob ação de campo (5 Hz).

Por meio da Figura 4.8, nota-se que nas primeiras 10 horas de experimento, a remoção de cromo total aconteceu de forma mais efetiva para a concentração inicial de 150 mg/L de cromo do que para as demais concentrações. Com 2 horas de processo a remoção foi de 72,69%, 78,57% e 88,36%, estabilizando-se em 12 horas, para as concentrações iniciais de 80, 120 e 150 mg/L, respectivamente. Além disso, verifica-se que a remoção final foi acima de 93% para todos os casos estudados.

Outro fator importante verificado foi da cultura mista utilizada apresentar um comportamento muito distinto do esperado diante das diferentes concentrações de cromo (VI) empregadas. Ao encontrar um meio no qual a carga de cromo era extremamente elevada (120 e 150 mg/L), a cultura mista buscou remover de forma mais intensa o cromo presente no efluente, apresentando portanto, melhores valores de remoção de cromo do que para a concentração inicial de 80 mg/L. Isto sugere que como a concentração de 150 mg/L foi a mais elevada, o instinto do micro-organismo fez com que primeiramente ele garantisse um

ambiente em condições de sobrevivência, voltando todo o seu metabolismo para a remoção do cromo, removendo uma maior porcentagem de cromo nas primeiras horas no reator.

Reutilizando as células do Teste 2 para o terceiro teste, ou seja, segundo reuso das células, é apresentado na Figura 4.9 o gráfico com o comportamento de remoção do cromo total em função do tempo.

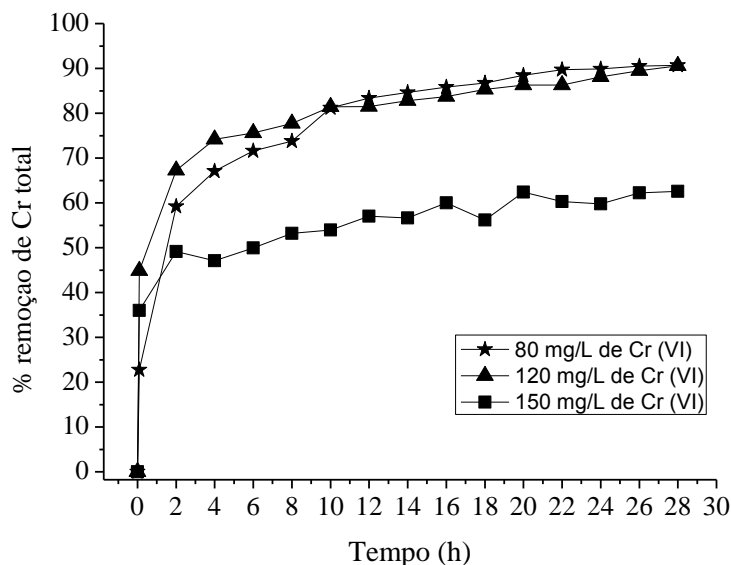


Figura 4.9 – Perfil de remoção de cromo total em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI), no segundo reuso das células (Teste 3), sob ação de campo (5Hz).

Ao comparar os resultados dos 3 testes (Figura 4.6, Figura 4.8, Figura 4.9), verifica-se que as melhores taxas de remoção observadas nos Teste 1 e 2 para as maiores concentrações nas primeiras horas de operação não foram observadas no Teste 3. Por meio da Figura 4.9 percebe-se que o uso da concentração inicial de 150 mg/L ocasionou a saturação das células com duas horas de operação, removendo 49,13% do cromo total do efluente, aumentando a remoção lentamente nas demais horas. Nesta condição foi apresentada uma remoção final de cromo total de 62,60%.

Ao reduzir a concentração de cromo inicial para 120 mg/L, o comportamento das células no segundo reuso foi praticamente o mesmo das células que trataram o efluente de 80 mg/L, apresentando remoções de 59,23% e 67,24% com duas horas de experimento. E ao final das 28 horas as remoções observadas foram de 90,71% e 90,60%, para as concentrações iniciais de cromo (VI) de 80 e 120 mg/L, respectivamente.

4.5 Reuso das células para diferentes concentrações iniciais de cromo (VI) com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo

A avaliação do reuso das células aconteceu em três etapas, a primeira sendo o primeiro uso do inóculo, chamado de Teste 1, a segunda foi o primeiro reuso das células, Teste 2, e a terceira etapa foi o segundo reuso das células, Teste 3. O reuso das células foi analisado nas concentrações iniciais de cromo de 80, 120 e 150 mg/L.

4.5.1 Concentração inicial de Cr (VI) = 80 mg/L

A Figura 4.10 e Figura 4.11 apresentam o comportamento da biodegradação do carbono em função do tempo, para os Testes 1 e 2 e para o Teste 3, respectivamente.

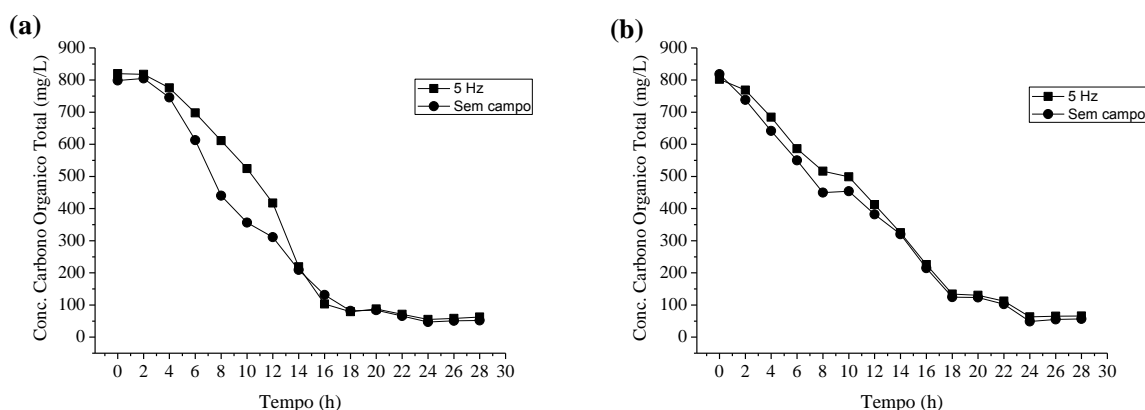


Figura 4.10 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação. (a) Primeiro uso do inóculo (Teste 1). (b) Primeiro reuso das células (Teste 2).

De acordo com a Figura 4.10, verifica-se que os resultados obtidos para o primeiro uso e primeiro reuso das células, Testes 1 e 2 respectivamente, mostram que para a concentração inicial de cromo de 80mg/L, não houve variação significativa de remoção de carbono orgânico total entre os ensaios com a aplicação de campo (5Hz) e sem aplicação de campo. No primeiro teste a remoção de carga orgânica após 28 horas de experimento foi de 92,36% e 93,50%, enquanto no Teste 2 foi de 91,81% e 93,09%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

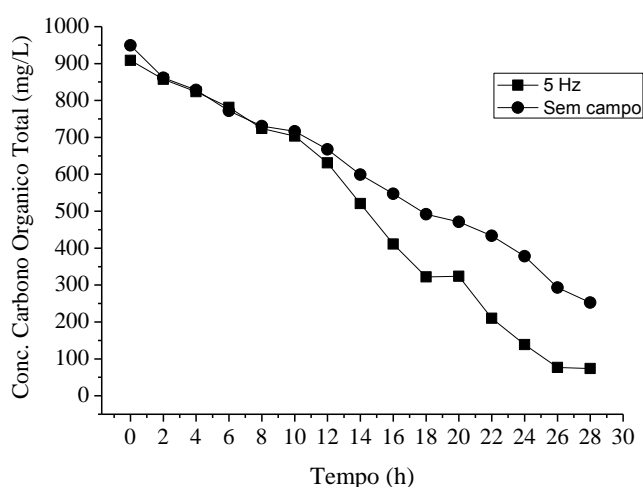


Figura 4.11 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação no segundo reuso do inóculo (Teste 3).

De acordo com a Figura 4.11, observa-se que o terceiro teste mostra que a biodegradação do carbono após a aplicação de campo (5 Hz) e sem campo foi o mesmo até 10 horas de experimento. Após este tempo a degradação do carbono acontece de forma mais lenta quando não há a atuação do campo, apresentando uma remoção final da carga orgânica de 73,39%. Com a aplicação de campo, a remoção final do carbono presente no efluente foi de 91,90%, mostrando assim que o campo influenciou o comportamento da cultura mista utilizada na degradação do carbono.

Segundo Dini e Abrro (2005), a ação dos campos magnéticos nos sistemas biológicos é ligada à propriedade da estrutura molecular da membrana excitável, esta ligação exerce um efeito suficiente para modificar a função dos canais iônicos específicos encontrados nas membranas. Assim, a ação do campo pode ter facilitado o transporte de matéria orgânica através da membrana celular, o que pode ter contribuído para maior remoção de carga orgânica de forma intra e extracelular.

Para melhor entendimento da influência do campo na remoção de cromo hexavalente e total e também no comportamento do inóculo frente à biodegradação do carbono orgânico presente no efluente, avaliou-se a Figura 4.12 e a Figura 4.13 que apresentam as concentrações de carbono orgânico total e cromo total em função do tempo, para a concentração inicial de cromo (VI) de 80 mg/L, com aplicação do campo de (5 Hz) e sem ação do campo.

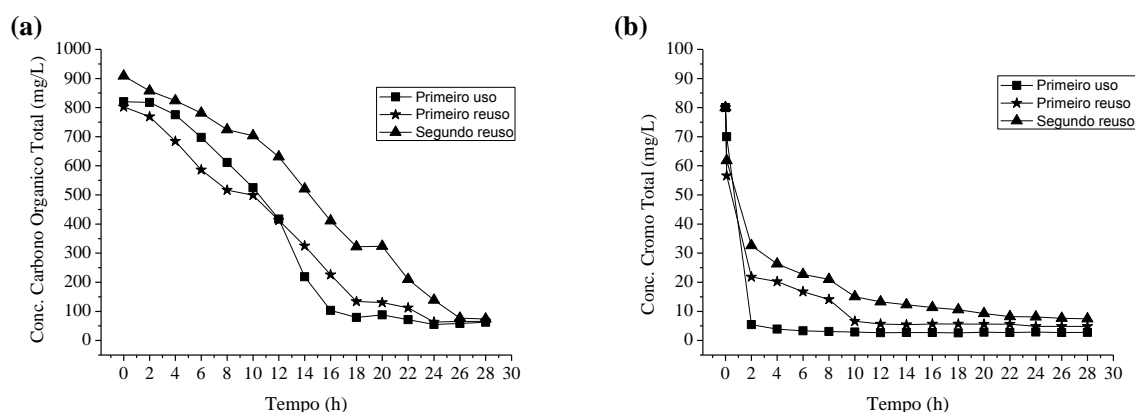


Figura 4.12 – (a) Concentração de carbono orgânico total em função do tempo e (b) concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).

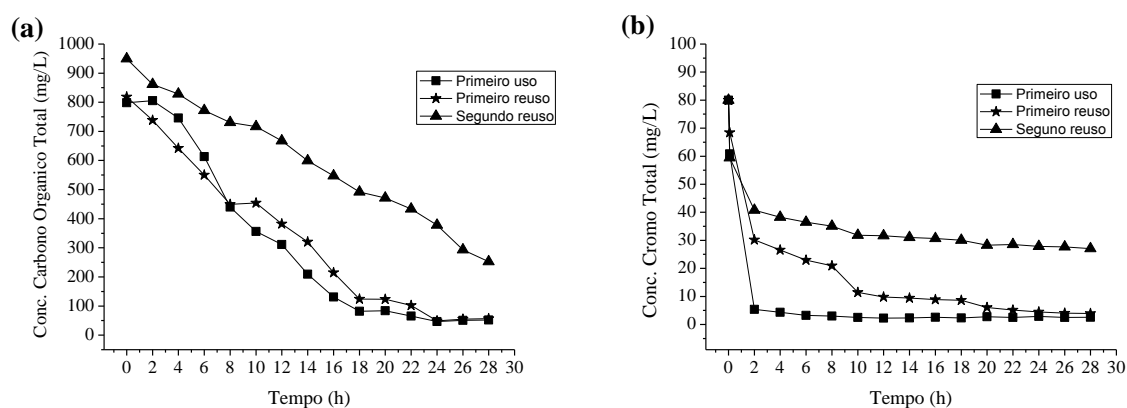


Figura 4.13 – (a) Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, (b) concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 80$ mg/L, sem aplicação de campo.

Analisando os gráficos em conjunto (Figura 4.12 e Figura 4.13), percebe-se que ao final das 28 horas remoções acima de 85%, como nos Teste 1 a 3 com aplicação de campo de 5 Hz e Testes 1 e 2 sem campo. Além disso, a biodegradação do carbono também foi satisfatória, com resultados acima de 87%, após 28 horas de experimento.

Nota-se que no primeiro uso do inóculo, durante as primeiras 4 horas, a remoção de carbono foi praticamente nula (5,42%), mas neste tempo, a remoção de cromo total ficou acima de 94% com aplicação do campo de 5 Hz ou sem campo, confirmando a hipótese anterior que a célula prioriza a redução da toxicidade do meio com cromo em relação a remoção da carga orgânica.

O terceiro teste, tanto com aplicação de campo e principalmente quando não se aplicou o campo, nota-se que o processo de remoção do cromo total aconteceu lentamente durante todo o processo chegando a remover 66,20% do cromo total do efluente que não teve aplicação de campo, ao final das 28 horas no reator. Acredita-se que devido à saturação das células estas não conseguem mais remover o cromo do efluente, e conseqüentemente isto ocasionou também uma redução na biodegradação do carbono que foi de 91,90% e 73,39%, com e sem aplicação de campo, ao final das 28 horas.

Os resultados obtidos mostram que o reuso das células faz com que as mesmas fiquem saturadas com cromo, impedindo que adsorvam este metal pesado do meio. A partir do momento em que as células saturam e a remoção do cromo é estabilizada, ocorre a redução da degradação do carbono, como é observado no Teste 3, por meio das Figura 4.12 e Figura 4.13. Além disso, observa-se também que a aplicação do campo de 5 Hz garantiu os melhores resultados, com remoções de cromo total acima de 85% para todos os testes realizados, além de retardar a saturação das células com o cromo.

As Figura 4.14 e Figura 4.15 mostram os resultados de remoção de cromo (VI) e cromo total em porcentagem, com a aplicação de campo (5 Hz) e sem campo, para a concentração inicial de 80 mg/L, ao final das 28 horas de operação. Tabelas com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

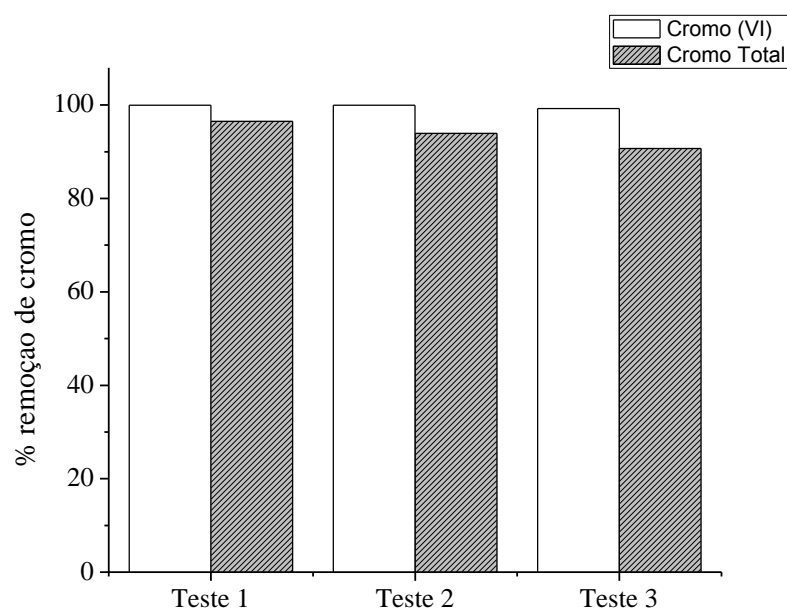


Figura 4.14 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de processo.

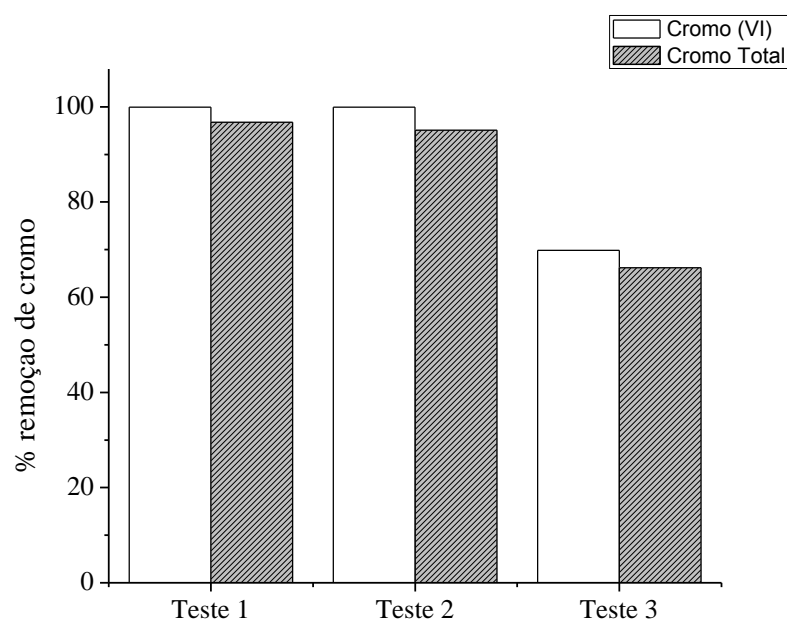


Figura 4.15 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de processo.

Ao analisar a Figura 4.14 e Figura 4.15, para todas as condições estudadas, verifica-se que com a aplicação do campo de 5 Hz as porcentagens de remoções finais de cromo (VI) foram de 99,97%, 99,95% e 99,23%, e sem a aplicação de campo foram de 99,96%, 99,95% e 69,87% para os Testes 1, 2 e 3, respectivamente. Nestas mesmas condições, porém para as porcentagens de remoção de cromo total, as remoções foram de 96,52%, 93,95% e 90,71%, com ação do campo de 5 Hz, e de 96,78%, 95,12% e 66,20%, sem o campo.

As Figura 4.14 e Figura 4.15 mostram que o comportamento de remoção do cromo hexavalente foi muito semelhante a do cromo total, tanto no experimento em que se aplicou o campo magnético, quanto no que não houve aplicação. Nos Testes 1 e 2 não houve alteração significativa no estado de oxidação do cromo, ou seja, o cromo presente no efluente em questão encontra-se basicamente na forma hexavalente. Apesar da remoção ter sido reduzida com os reusos das células, devido à saturação das células, percebe-se que no Teste 3 houve uma maior redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} , principalmente com a aplicação do campo, que também garantiu uma maior remoção de cromo do meio.

Moura (2012) trabalhando com uma concentração inicial de cromo de 50 mg/L, campo de frequência de 5 Hz e volume de reator de 500 mL, obteve remoções de cromo (VI) e total de 99,8% e 34,2%, respectivamente, após 3 horas de aplicação de campo. Comparando os resultados de remoção de cromo (VI) e cromo total obtidos no Teste 1 sob ação do campo

com os obtidos no trabalho de Moura (2012), observa-se que a remoção de cromo hexavalente foi muito próxima, porém, a remoção de cromo total foi inferior quando comparada com o resultado obtido neste trabalho. Percebe-se que no estudo de Moura (2012) a cultura mista utilizada foi capaz de alterar o estado de oxidação do cromo hexavalente passando o mesmo para o estado trivalente, enquanto que neste trabalho as células conseguiram de fato remover o cromo do efluente sem que houvesse redução.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos para os Testes 1, 2 e 3 realizados na concentração inicial de cromo hexavalente de 80 mg/L.

Tabela 4.3 – Resultados os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 80 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.

	Campo 5 Hz			Sem campo		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Início	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,9 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$8,2 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$
Fim	$4,1 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^9$	$8,5 \cdot 10^8$

De acordo com a Tabela 4.3, verifica-se que os resultados da contagem de micro-organismos em placas indicaram que houve morte celular. Houve queda na quantidade de células de $1,6 \cdot 10^{10}$ para $4,1 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $3,9 \cdot 10^9$ para $1,6 \cdot 10^9$ UFC/mL para o Teste 2, e de $1,5 \cdot 10^9$ para $2,9 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 3, sob ação do campo de 5 Hz. Os testes realizados sem aplicação de campo também apresentaram quedas de $1,1 \cdot 10^{10}$ para $9,5 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $8,2 \cdot 10^9$ para $5,6 \cdot 10^9$ UFC/mL para o Teste 2, e de $2,1 \cdot 10^9$ para $8,5 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 3.

Apesar da concentração de cromo hexavalente inicial estar dentro da usualmente encontrada em curtumes, percebeu-se que com a aplicação do campo, houve maior morte celular quando comparado com os testes realizados na ausência de campo. Mesmo apresentando uma maior morte celular, supõe-se que a ação do campo pode atuar sobre os micro-organismos, ocasionando um estresse celular e que em resposta a esse estímulo, a célula produza metabólitos capazes de reduzir a concentração de cromo hexavalente presente no efluente. Por isto, a remoção de cromo hexavalente e total do efluente tratado com o campo magnético apresentou melhores resultados do que os obtidos pelo efluente tratado sem a ação deste campo.

4.5.2 Concentração inicial de Cr (VI) = 120 mg/L

Os resultados de remoção de carbono orgânico total para o Teste 1 estão apresentados na Figura 4.16.

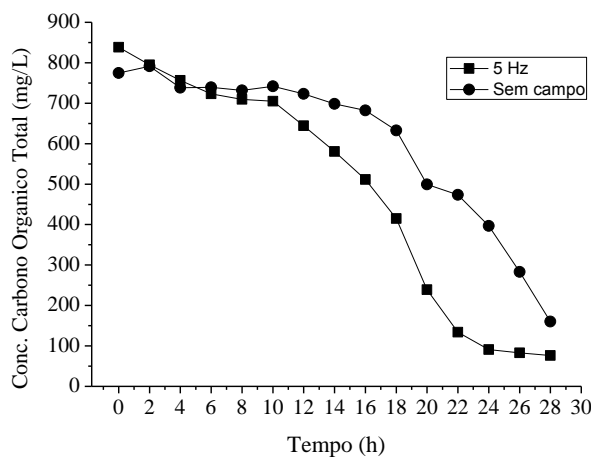


Figura 4.16 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso as células (Teste 1), com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação, $Cr_0 = 120$ mg/L.

De acordo com a Figura 4.16 para os resultados obtidos no Teste 1, percebe-se que o comportamento na biorremoção do carbono foi muito semelhante durante as 10 primeiras horas de experimento, porém houve a remoção de 15,96% e 4,30%, com e sem a aplicação de campo, respectivamente.

A aplicação do campo de 5 Hz tornou-se significativa após 10 horas de experimento, sendo perceptível a melhora na remoção, com 20 horas de experimento removeu-se 71,47% com a aplicação de campo e apenas 35,57% sem o campo. Comportamentos semelhantes, indicando melhores resultados quando aplicado o campo magnético também foram observados nos Testes 2 e 3, apresentados pela Figura 4.17.

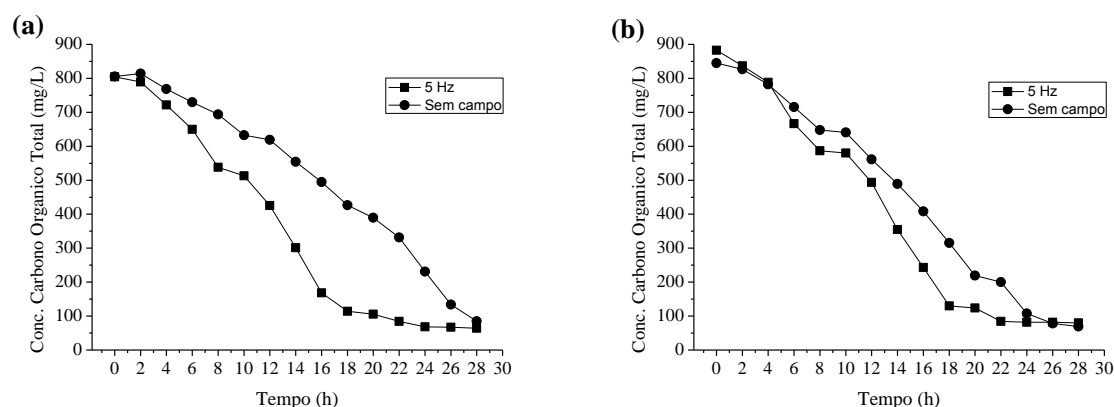


Figura 4.17 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação. (a) Primeiro reuso das células (Teste 2) e (b) Segundo reuso do inóculo (Teste 3).

Analisando a Figura 4.17, observa-se que no Teste 2, a biorremoção do carbono expõe a influência do campo sobre o metabolismo da cultura mista utilizada. A diferença no comportamento das remoções foram significativas durante todo o processo, apesar de atingirem patamares próximos de remoção final, de 92,04% e 89,45%, com e sem aplicação de campo em 28 horas, respectivamente.

A influência do campo magnético no comportamento da remoção do carbono no Teste 3 não foi tão efetiva quanto nos Testes 1 e 2, apresentando resultados muito próximos, sendo a remoção final de 90,96% e 91,79%, com e sem aplicação de campo, em 28 horas. Sabe-se, no entanto, que a morte de micro-organismos acarreta diminuição na remoção de matéria orgânica em um sistema de tratamento, uma vez que este processo é realizado prioritariamente por células vivas, já que nas mortas pode apenas ocorrer adsorção. Já a remoção de cromo pode ser realizada tanto por células vivas quanto por células mortas, através do processo de biossorção.

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos na biorremoção de carbono orgânico total em todos os testes realizados.

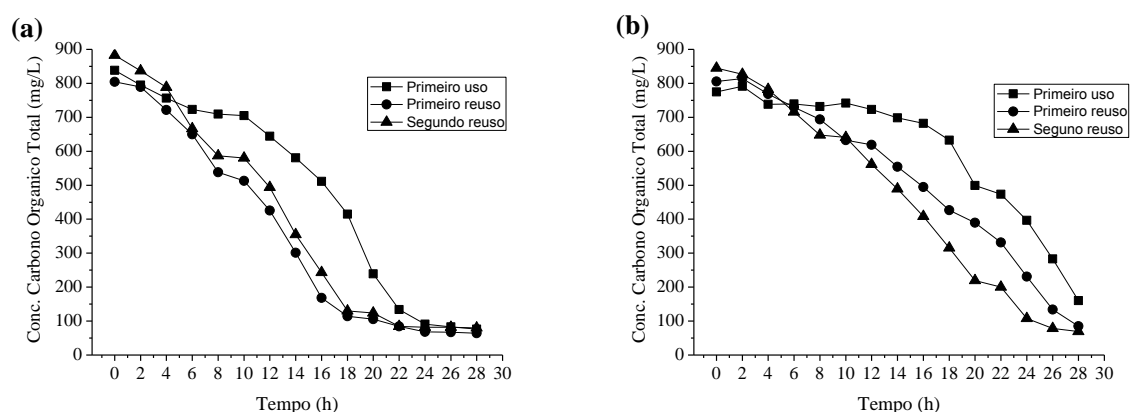


Figura 4.18 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 120$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo.

Analisando os gráficos de biodegradação do carbono com os três testes realizados, apresentados na Figura 4.18, percebe-se que o campo conseguiu influenciar na forma como a cultura mista atua na remoção do carbono orgânico total. Quando foi aplicado o campo de 5 Hz conseguiu-se atingir a estabilidade do sistema com 24 horas em todos os testes, enquanto que na ausência de campo, as 28 horas de experimento não foram suficientes para indicar uma estabilidade. Como as remoções conseguem atingir maiores valores em menor tempo, na presença do campo magnético isto pode reduzir o tamanho de reatores para o tratamento de efluentes contaminados, além de reduzir o tempo de operação, reduzindo assim os custos empregados neste tipo de tratamento.

Os resultados de remoção de cromo total para os três testes estão apresentados na Figura 4.19.

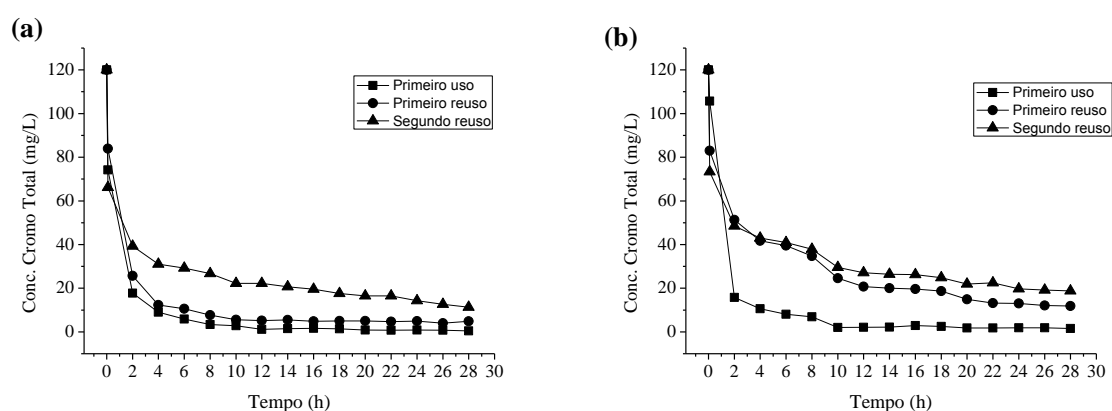


Figura 4.19 – Concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 120$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.19, verifica-se que a presença do campo mostrou-se significativa na remoção de cromo total para a concentração inicial de cromo (VI) de 120 mg/L, principalmente nos testes de reuso das células. O Teste 1 apresentou resultados de remoção muito próximos tanto com a aplicação de campo de 5 Hz quanto na ausência do campo. Com duas horas de experimento removeu-se 85,21% e 86,84%, com e sem campo, respectivamente. As remoções finais de cromo total apresentaram-se acima de 98% em ambos os casos.

O Teste 2, no qual houve reuso das células utilizadas no Teste 1, observou-se que a aplicação do campo apresentou resultados consideráveis, com duas horas de experimento removendo 78,57% de cromo total com a aplicação de campo. Nesta condição houve a estabilização da remoção com 10 horas, apresentando remoção final de 95,93%, enquanto que na ausência de campo a remoção foi de 57,24% e 79,49%, com 2 e 10 horas, respectivamente. A estabilização da remoção ocorreu após 22 horas, com remoção final de cromo total de 90,12%.

No Teste 3, a remoção aconteceu de forma mais lenta se comparada com os Testes 1 e 2, devido à saturação das células pelo cromo. Porém mesmo diante desta situação, o inóculo que sofreu ação do campo magnético apresentou melhores resultados, atingindo maiores remoções. Com quatro horas de experimento removeu-se 74,17% com aplicação de campo e 64,15% sem o campo, sendo a remoção final de 90,60% e 84,37%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

Vale salientar que nas 4 primeiras horas o carbono orgânico total não apresentou grande remoções, sendo estas de 9,79%, 10,34% e 10,71%, na presença do campo, enquanto que para ausência do campo as remoções foram de 4,75%, 4,57% e 7,45%, para os Testes 1, 2 e 3, respectivamente. Estas baixas taxas de remoção sugerem que o micro-organismo consumiu o carbono apenas para a manutenção das células, não visando o seu crescimento.

Para todos os usos das células, verifica-se que a remoção do cromo do efluente ocorreu de forma significativa nas primeiras 4 horas de experimento, assim, conclui-se que o micro-organismo teve o seu metabolismo focado na remoção da carga tóxica, para depois consumir a matéria orgânica do meio.

Além disso, observou-se que a aplicação do campo de 5 Hz permite a cultura mista bioissorver mais cromo em suas células, principalmente quando estas são reutilizadas (Teste 2 e 3), fazendo com que a sua saturação venha a acontecer depois de um tempo maior de processo do que na ausência de campo. Como as células conseguem reter mais cromo, o meio em que elas se encontram fica menos “tóxico”, permitindo que elas voltem seu metabolismo

para a degradação do carbono orgânico total do efluente, permitindo que a remoção do carbono fosse maior no processo em que houve aplicação do campo magnético.

As Figura 4.20 e Figura 4.21 apresentam os resultados de porcentagem de remoção de cromo (VI) e cromo total, para a concentração inicial de cromo (VI) de 120 mg/L, com a aplicação do campo de 5 Hz e sem aplicação, para os Testes 1, 2 e 3, ao final das 28 horas de operação. Tabelas com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

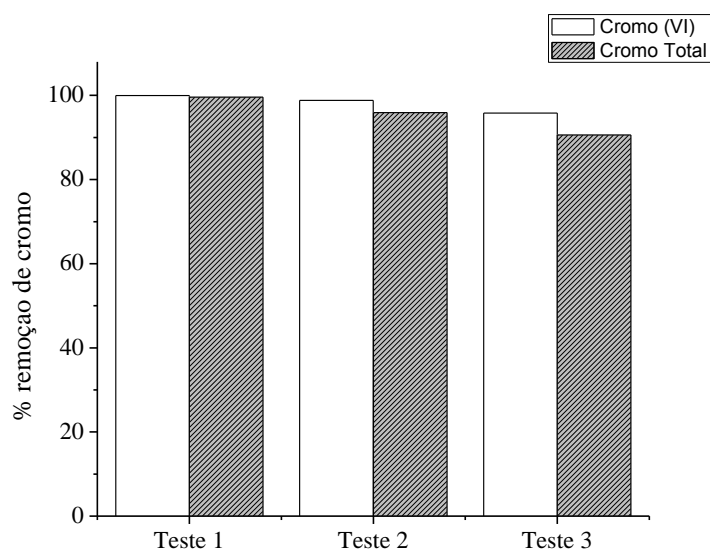


Figura 4.20 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 120 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação.

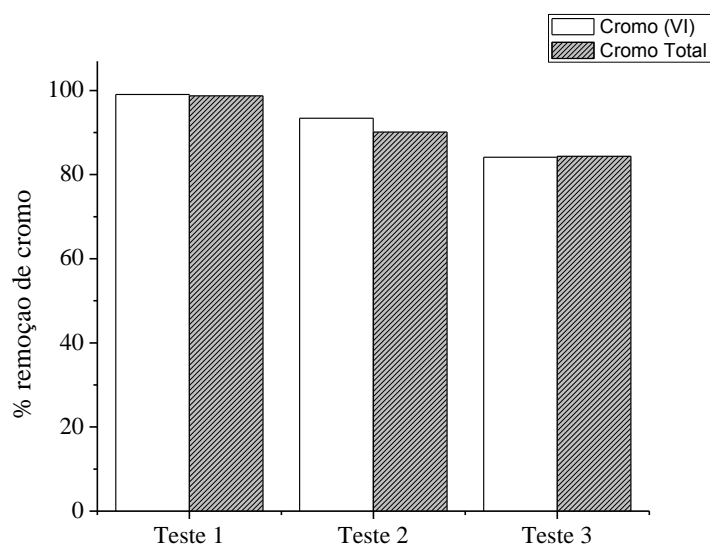


Figura 4.21 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 120 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação.

Por meio da Figura 4.20 e Figura 4.21, para todas as condições estudadas, verifica-se que com a aplicação do campo de 5 Hz as porcentagens de remoções finais de cromo (VI) foram de 99,98%, 98,84%, 95,82% e sem a aplicação de campo foram de 99,02%, 93,42% e 84,13% para os Testes 1, 2 e 3, respectivamente. Nestas mesmas condições, porém para as porcentagens de remoção de cromo total, as remoções foram de 99,61% 95,93% e 90,60%, com ação do campo de 5 Hz, e de 98,74%, 90,12% e 84,37%, sem o campo.

As Figura 4.20 e Figura 4.21 mostram que o comportamento da remoção do cromo hexavalente foi muito semelhante a do cromo total, nas duas condições estudadas, com e sem aplicação de campo magnético. Como o inóculo utilizado não passou por um processo de adaptação, considera-se que o mesmo apresentou resultados satisfatórios de remoção, porém a ausência desta adaptação fez com que não houvesse a redução do estado de oxidação do cromo hexavalente para trivalente.

Por meio dos resultados apresentados, observou-se que a presença do campo magnético, além de facilitar a remoção de cromo também atua de forma a induzir as células a reduzirem o Cr^{6+} , principalmente quando as células são reutilizadas, o que também permite que o inóculo consiga se adaptar, apesar do curto espaço de tempo.

Moura (2012) trabalhando com uma concentração inicial de cromo de 100 mg/L sob ação do campo de 5 Hz, em reator batelada obteve remoções de cromo hexavalente e total de 98,5% e 32,9%, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos no Teste 1, teve-se que a remoção do cromo (VI) foi praticamente a mesma, de 99,02%, porém a porcentagem de remoção de cromo total ficou bem distinta, sendo que no presente trabalho a remoção foi de 98,74%. No trabalho de Moura (2012), ficou clara a atuação do campo na redução do estado de oxidação do cromo.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos para os Testes 1, 2 e 3 realizados com e sem aplicação de campo, na concentração inicial de cromo hexavalente de 120 mg/L.

Tabela 4.4 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 120 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.

	Campo 5 Hz			Sem campo		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Início	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$7,2 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^8$
Fim	$1,2 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^8$	$8,2 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^9$	$6,4 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$

De acordo com os resultados da Tabela 4.4, verifica-se que os resultados da contagem de micro-organismos em placa para a concentração de cromo (VI) de 120 mg/L foram semelhantes às de 80 mg/L, indicando morte celular. Houve queda na quantidade de células de $1,2 \cdot 10^{10}$ para $1,2 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $1 \cdot 10^9$ para $3,7 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 2, e de $2,8 \cdot 10^8$ para $8,2 \cdot 10^7$ UFC/mL para o Teste 3, sob ação do campo de 5 Hz. Os testes realizados sem aplicação de campo também apresentaram quedas de $1,3 \cdot 10^{10}$ para $8,8 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $7,2 \cdot 10^9$ para $6,4 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 2, e de $7,1 \cdot 10^8$ para $1,4 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 3. Apesar de a morte celular ter sido em média mais acentuada com ação do campo, as remoções de cromo total obtidas foram melhores do que as remoções sem ação do campo.

Moura (2012) trabalhando com a concentração inicial de cromo de 100 mg/L e aplicando durante 3 horas o campo de 5 Hz, obteve na contagem de micro-organismos $1,1 \cdot 10^9$ e $2,2 \cdot 10^9$ UFC/mL, no início e fim dos experimentos, respectivamente, para o primeiro uso das células. É notável que no trabalho de Moura (2012) houve um ligeiro aumento na concentração das células, resultado que não foi obtido no presente trabalho. A ação do campo magnético diante das diferentes configurações dos reatores empregados em ambos os trabalhos pode ter influenciado nestes resultados.

4.5.3 Concentração inicial de Cr (VI) = 150 mg/L

O uso e reuso das células nesta etapa foi realizada com aplicação do campo na frequência de 5 Hz e também na ausência de campo. Os resultados obtidos estão apresentados pela Figura 4.22 e Figura 4.23.

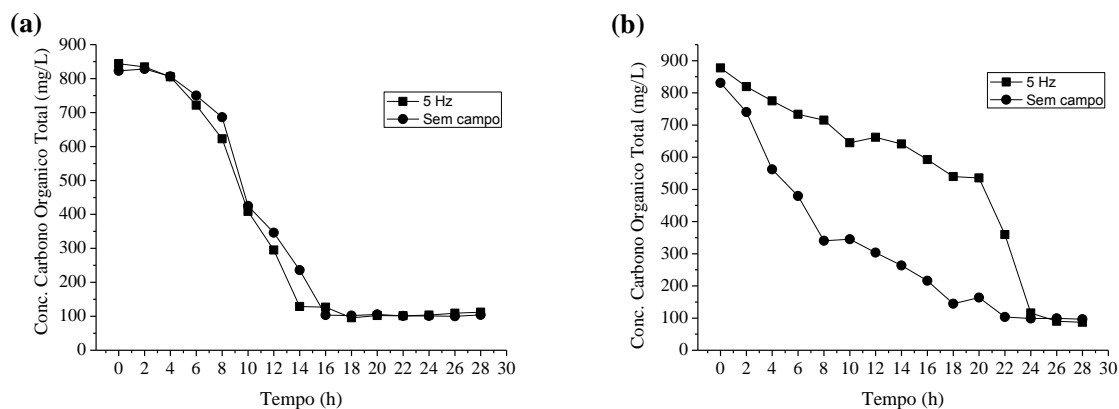


Figura 4.22 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação de campo, $Cr_0 = 150$ mg/L, para (a) primeiro uso as células (Teste 1) e (b) primeiro reuso das células (Teste 2).

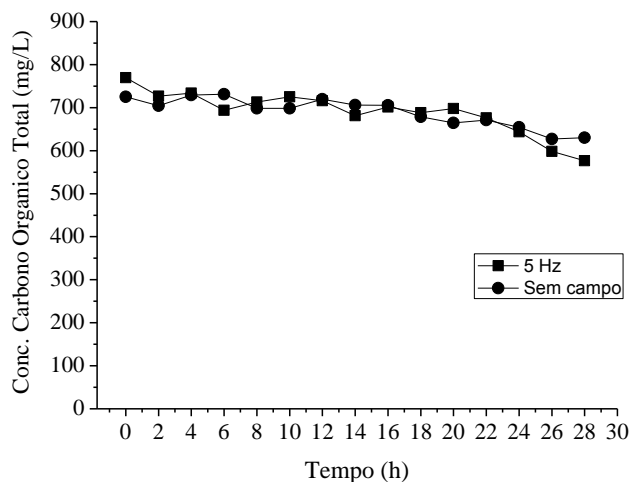


Figura 4.23 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, com aplicação de campo (5 Hz) e sem aplicação de campo, $Cr_0 = 150$ mg/L, para o segundo reuso das células (Teste 3).

Assim como os resultados obtidos com a concentração inicial de cromo (VI) de 80 e 120 mg/L, a concentração de 150 mg/L não apresentou grandes variações na biorremoção do carbono orgânico total, com ou sem a aplicação de campo, exceto no Teste 2.

No Teste 1 a remoção do carbono foi estabilizada com 18 horas de experimento, não havendo modificação da concentração de carbono orgânico total do efluente. Nesta condição foi apresentada uma remoção final de 86,71% e 87,33%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

No Teste 2 percebe-se que os comportamentos da remoção da carga orgânica total com e sem ação do campo foram distintos, sendo que o inóculo tratado com o campo magnético apresentou uma remoção mais lenta e gradativa de 24, 58% quando comparado com o efluente tratado sem ação do campo, que apresentou uma remoção de 63,46%, em 12 horas de processo. Porém, com 26 horas, ambos os experimentos estabilizaram seu comportamento, apresentando remoção final de 90,1% e 88,35%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

O terceiro teste apresentou o mesmo comportamento do Teste 1, no qual não houve diferenças significativas entre o inóculo tratado com e sem aplicação do campo magnético, com remoções finais de 25,06% e 13,05%, respectivamente. Contudo, a remoção da carga orgânica do efluente não aconteceu de forma satisfatória como foi nos outros testes e nas concentração de cromo (VI) 80 e 120 mg/L. Por ser o reuso das células utilizadas nos Testes 1 e 2, a concentração de cromo presente nas células pode ser um fator que influencie

negativamente nesta remoção. Para melhor entendimento, a Figura 4.24 apresenta os resultados de concentração de cromo total em função do tempo de experimento.

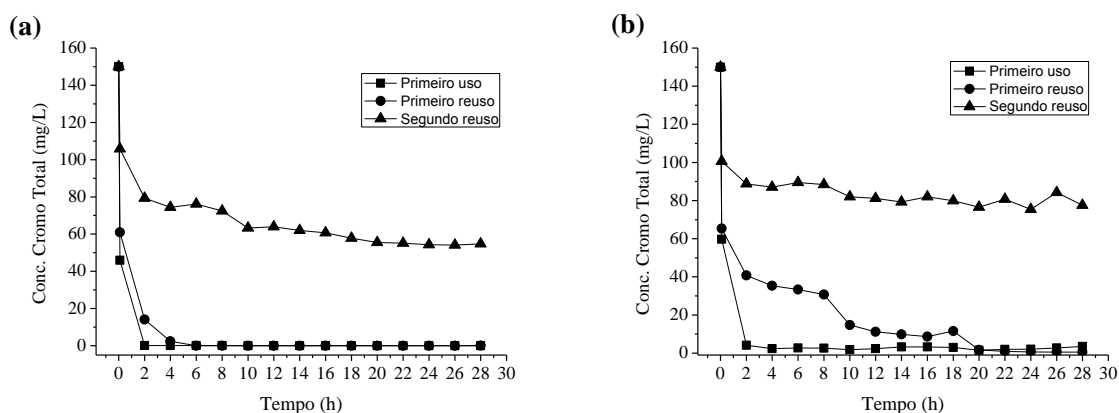


Figura 4.24 – Concentração de cromo total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), $Cr_0 = 150$ mg/L, (a) com aplicação de campo (5 Hz) e (b) sem aplicação de campo.

As remoções apresentadas pelo Teste 1, foram similares, apresentando uma redução significativa com duas horas de operação removendo 98,58% e 97,20%, sendo as taxas de remoções finais de 97,62% e 97,65%, com e sem aplicação de campo, respectivamente. Este comportamento está de acordo com os resultados de remoção de carga orgânica, que não apresentou influência do campo magnético. Percebe-se que nas primeiras quatro horas, a remoção de carbono foi praticamente nula, sendo mais uma vez verificado que o metabolismo da cultura mista está voltado primeiramente para a detoxificação do meio, visando sua sobrevivência no efluente em questão.

O Teste 2 indica influência da aplicação do campo, pois a remoção de cromo total aconteceu de forma mais significativa nas primeiras horas de experimento, 88,36% e 95,19%, com duas e quatro horas de experimento, respectivamente. Na ausência de campo os resultados verificados foram de 75,76% e 78,37%. Neste teste percebe-se que o metabolismo do inóculo que recebe o campo continua voltado para a remoção do cromo, por isso a degradação da matéria orgânica aconteceu, porém não com a mesma prioridade, já que o inóculo buscou eliminar a carga tóxica do meio em que se encontra primeiro.

No Teste 3, o inóculo que sofreu a aplicação do campo de 5 Hz promoveu uma melhor desintoxicação do meio se comparado com o que não recebeu o campo, atingindo remoção na faixa de 62,60%, e durante as 28 horas de experimento não houve estabilização na remoção. Tal fato não foi observado no inóculo sem aplicação de campo, o qual estabilizou a remoção em 10 horas, apresentando uma remoção final de cromo total de 48,29%. De acordo com os

resultados obtidos na Figura 4.24 observa-se que a remoção de cromo total ficou comprometida devido à saturação das células, apresentando baixas porcentagens de remoção.

Neste último teste a biodegradação da carga orgânica foi baixa, duas hipóteses podem ser consideradas, uma que houve a morte celular, devido à elevada carga tóxica a que as células ficaram expostas e outra que as células priorizaram remover a toxicidade do meio em que se encontram, priorizando o seu metabolismo para a remoção do cromo, deixando a remoção da carga orgânica para segundo plano. Considerando que a concentração inicial de cromo hexavalente presente no efluente em questão é considerada acima da comumente encontrada nos efluentes industriais, a remoção efetuada pelo inóculo pode ser considerada satisfatória.

O uso de organismos vivos pode não ser uma opção para o tratamento contínuo de contaminantes orgânicos / inorgânicos altamente tóxicos. Uma vez que a concentração de substâncias tóxicas torna-se muito alta ou o processo de funcionamento por um longo período de tempo, a quantidade de agente tóxico acumulado vai atingir a saturação. Além disso, o metabolismo de um organismo pode ser interrompido, resultando na sua morte.

As Figura 4.25 e Figura 4.26 mostram os resultados de porcentagem de remoção de cromo (VI) e cromo total, com aplicação do campo de 5 Hz e sem o campo, para a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L, ao final das 28 horas de operação. Tabelas com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

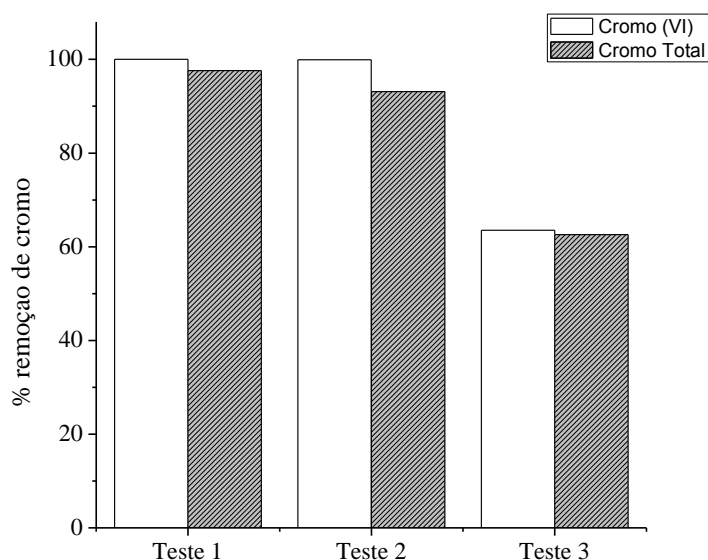


Figura 4.25 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação.

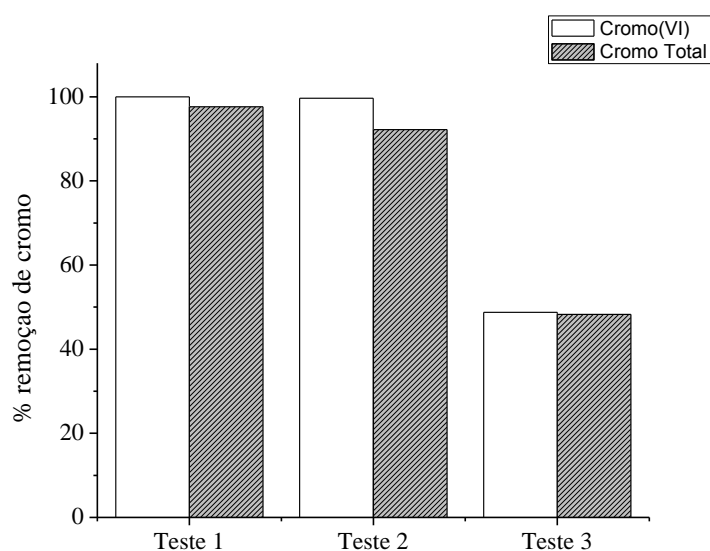


Figura 4.26 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, no primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2) e segundo reuso das células (Teste 3), após 28 horas de operação.

As Figura 4.25 e Figura 4.26 mostram que, assim como nas concentrações iniciais de cromo (VI) de 80 e 120 mg/L, tanto na aplicação de campo como na ausência deste, o comportamento da remoção do cromo hexavalente foi muito semelhante a do cromo total.

Moura (2012) trabalhando com uma concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz, durante 3 horas, avaliou a remoção de cromo hexavalente e total para uma cultura mista que sofreu um processo de adaptação ao cromo. Nos resultados obtidos por este autor, a redução do Cr^{6+} e cromo total foram de 52% e 19,3%, respectivamente, sendo mais eficiente no processo de redução do estado de oxidação do cromo hexavalente do que nos resultados obtidos neste trabalho. Sobre este fato uma hipótese pode ser levantada, como a célula já adaptada ao cromo em resposta a concentração de cromo (VI) pode produzir mais metabólitos visando a sua redução.

Apesar de não ter ocorrido adaptação da cultura mista utilizada nos experimentos, a mesma mostrou-se capaz de remover elevadas cargas tóxicas de cromo hexavalente, no caso 150 mg/L, acima do que é normalmente encontrado em efluentes de curtumes. O seu reuso também se mostrou satisfatório, sendo que apenas no Teste 3, ou seja, no segundo reuso das células, houve a saturação com cromo. Com o objetivo de entender melhor esta saturação, na sequência é apresentado o reuso das células com a introdução de inóculo novo sem a presença de cromo (Item 4.6).

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos para os Testes 1, 2 e 3 realizados com e sem aplicação de campo, na concentração inicial de cromo hexavalente de 150 mg/L.

Tabela 4.5 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 1, 2 e 3 na concentração inicial de cromo de 150 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.

	Campo 5 Hz			Sem campo		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Início	$9,2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$
Fim	$1,1 \cdot 10^9$	$8,3 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^8$

As análises de contagem de células mostradas na Tabela 4.5 indicaram que os resultados da contagem de micro-organismos em placa para a concentração de cromo (VI) de 150 mg/L apresentaram morte celular. Houve queda na quantidade de células de $9,2 \cdot 10^9$ para $1,1 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $1 \cdot 10^9$ para $8,3 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 2, e de $1,1 \cdot 10^8$ para $5,2 \cdot 10^6$ UFC/mL para o Teste 3, sob ação do campo de 5 Hz. Os testes realizados sem aplicação de campo também apresentaram quedas de $1,1 \cdot 10^{10}$ para $6,5 \cdot 10^9$ UFC/mL para Teste 1, de $6 \cdot 10^9$ para $2,3 \cdot 10^9$ UFC/mL para o Teste 2, e de $4,1 \cdot 10^9$ para $8,7 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 3.

A presença do metal cromo e sua acumulação podem ter afetado o crescimento celular, já que não foi constatado aumento representativo na contagem de micro-organismos durante o processo. No entanto, este comportamento sugere a possibilidade de a degradação da matéria orgânica ter sido voltada, em sua maior parte, para a manutenção das células.

4.6 Reuso das células com reposição de inóculo

Para a realização dos experimentos com reposição de inóculo, foi considerado apenas o uso das concentrações extremas, no caso, as concentrações iniciais de cromo (VI) de 80 e 150 mg/L. A concentração de cromo (VI) de 120 mg/L, por ser uma concentração intermediária, não foi avaliada neste trabalho.

4.6.1 Concentração inicial de Cr (VI) = 80 mg/L

Para o Teste 4, um terço das células utilizadas no Teste 3 foram retiradas para a entrada da mesma quantidade de inóculo novo. Para o Teste 5 empregou-se dois terços de inóculo. As duas condições foram estudadas com aplicação de campo de 5 Hz e também na ausência deste. Os resultados da remoção do carbono orgânico total são apresentados na Figura 4.27 e Figura 4.28:

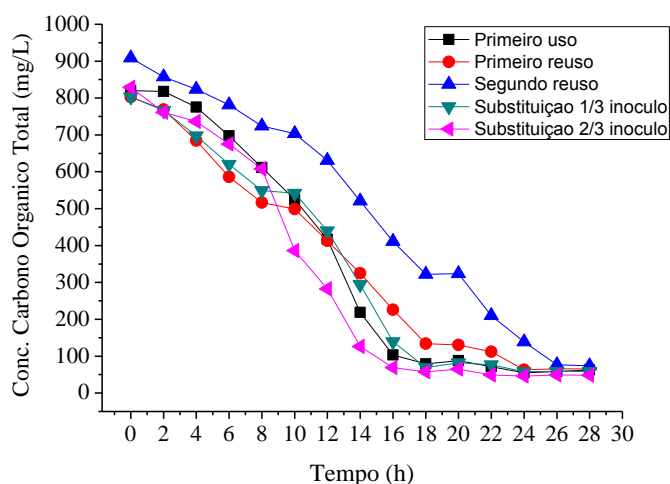


Figura 4.27 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $C_{r0} = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).

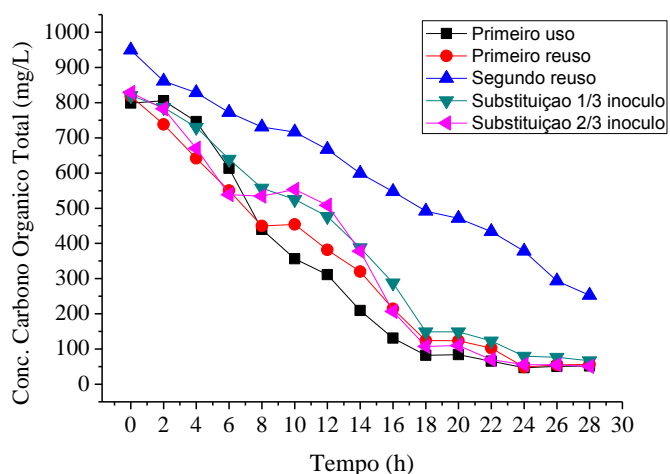


Figura 4.28 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $C_{r0} = 80$ mg/L, sem aplicação de campo.

Na aplicação de campo observou-se que o acréscimo de inóculo, tanto para o Teste 4 quanto para o Teste 5, fez com que a remoção de carga orgânica apresenta-se um comportamento muito distinto do Teste 3 e muito próximo do Teste 1. Isto mostra que a adição de inóculo novo permitiu que as mesmas conseguissem remover a carga orgânica de forma tão considerável quanto no primeiro teste, no qual não havia cromo adsorvido nas células.

Ao analisar os testes com acréscimo de inóculo, percebe-se que no Teste 4, a remoção final de carbono orgânico foi de 92,70% e 91,83%, com e sem aplicação de campo respectivamente. Neste teste, a ausência do campo fez com que o comportamento da remoção ficasse ligeiramente distante do comportamento observado para o Teste 1 (93,50%), do que aquele que sofreu a ação do campo (92,36%).

Para o Teste 5, a introdução de dois terços de inóculo promoveu a remoção final de 94,17% e 93,87%, com e sem ação de campo, respectivamente. O comportamento da biodegradação do carbono orgânico total mostrou-se ligeiramente mais efetivo no Teste 5, se comparado com o Teste 3, que apresentou remoção de 91,90% e 73,39%. Nesta condição, observa-se que a estabilidade na remoção do cromo foi atingida mais rapidamente, com 18 horas de processo, quando comparando com o sistema em que não houve aplicação de campo.

Para os testes 4 e 5 não ficou claro se houve saturação das células uma vez que em ambos os casos a porcentagem de remoção de carbono ficou acima da obtida com o Teste 3. O comportamento da biorremoção do cromo total é apresentado na Figura 4.29 e Figura 4.30.

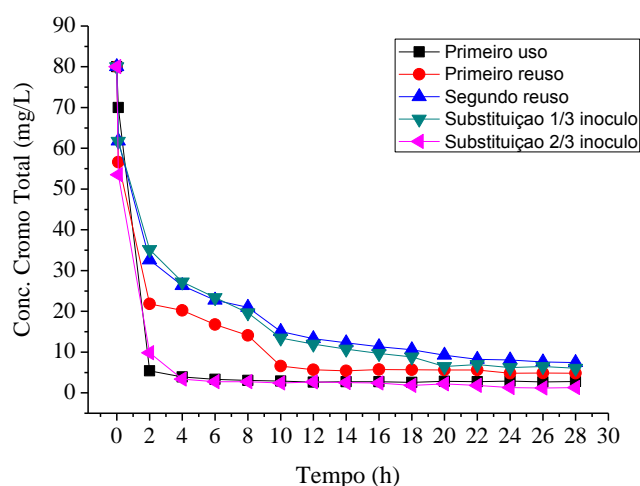


Figura 4.29 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).

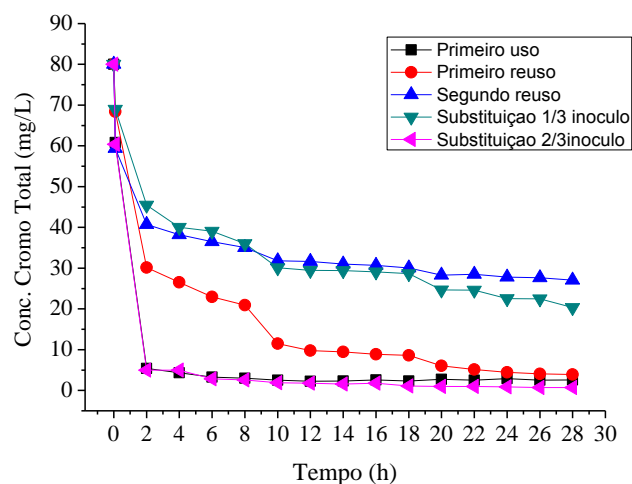


Figura 4.30 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $C_{r0} = 80$ mg/L, sem aplicação de campo.

De acordo com as Figura 4.29 e Figura 4.30, comparando o comportamento obtido com a reposição de um terço das células (Teste 4) na presença e ausência de campo, verifica-se que sob a ação do campo as células conseguiram remover de forma mais efetiva o cromo presente no efluente, apresentando uma remoção final foi de 92,43%, enquanto que sem o campo foi de 74,57%. Como o metabolismo das células está voltado para a remoção do cromo, percebe-se que ao conseguir remover mais rapidamente este metal, é possível obter melhores resultados na biodegradação da matéria orgânica.

Ao repor dois terços das células (Teste 5), observou-se que o comportamento das células foi o mesmo obtido pelo Teste 1, no qual não havia cromo adsorvido. Ou seja, ao acrescentar dois terço de inóculo, para a concentração inicial de cromo de 80 mg/L, as células conseguiram remoções finais de cromo de 98,38% e 99,14%, com e sem ação do campo.

As Figura 4.31 e Figura 4.32 mostram os resultados de porcentagem de remoção de cromo (VI) e cromo total, para a concentração inicial de cromo (VI) de 80 mg/L, para os Testes 4 e 5, com aplicação de campo magnético de 5 Hz e sem campo, ao final das 28 horas de operação. Tabelas com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

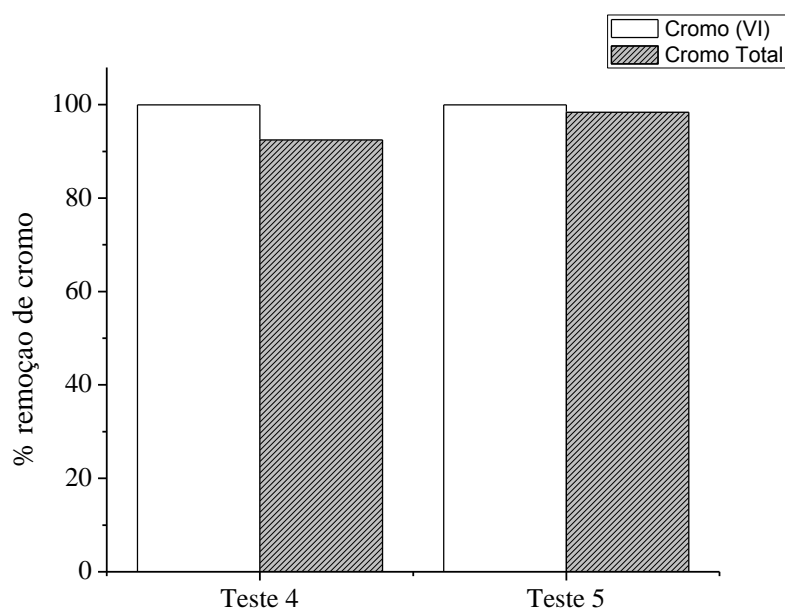


Figura 4.31 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação.

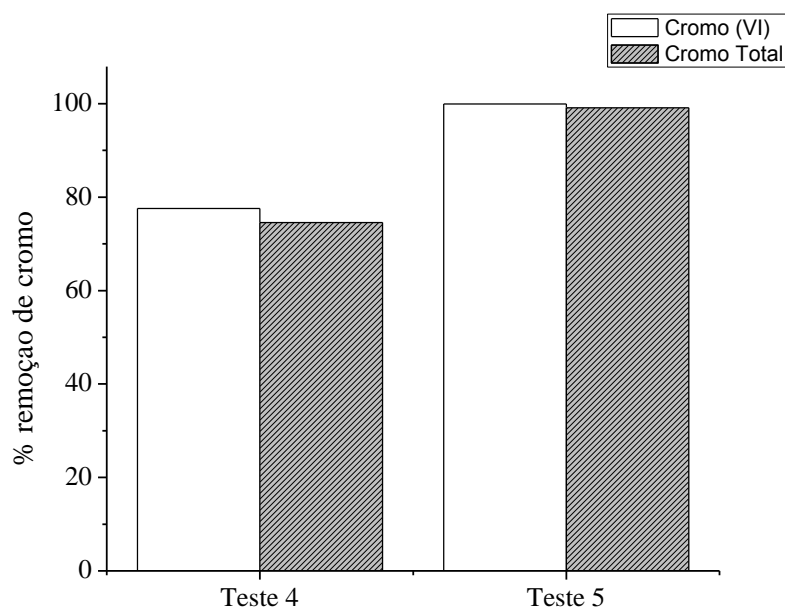


Figura 4.32 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 80 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação.

As Figura 4.31 e Figura 4.32 mostram que o comportamento da remoção do cromo hexavalente foi muito semelhante a do cromo total, nas duas condições estudadas, com e sem aplicação de campo magnético. Verifica-se que o Teste 4 apresentou maiores valores de redução do estado de oxidação do cromo hexavalente, tanto para o ensaio sob ação do campo

quanto sem. Como a porcentagem de células que já passaram pela ação do campo foi maior no Teste 4 que no Teste 5, acredita-se que o campo tenha ação no comportamento das células na redução do Cr^{6+} .

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos para os Testes 4 e 5 realizados com e sem aplicação de campo, na concentração inicial de cromo hexavalente de 80 mg/L.

Tabela 4.6 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 4 e 5 na concentração inicial de cromo de 80 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.

	Campo 5 Hz		Sem campo	
	Teste 4	Teste 5	Teste 4	Teste 5
Início	$3,4 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^9$	$5,2 \cdot 10^9$	$7,9 \cdot 10^9$
Fim	$8,9 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^8$

As análises de contagem de células mostradas na Tabela 4.6 indicaram que os resultados da contagem de micro-organismos em placa para a concentração de cromo (VI) de 80 mg/L apresentaram morte celular. Houve queda na concentração de biomassa de $3,4 \cdot 10^9$ para $8,9 \cdot 10^7$ UFC/mL para Teste 4 e de $8,1 \cdot 10^9$ para $9,1 \cdot 10^7$ UFC/mL para o Teste 5, sob ação do campo de 5 Hz. Os testes realizados sem aplicação de campo também apresentaram quedas de $5,2 \cdot 10^9$ para $7,1 \cdot 10^8$ UFC/mL no Teste 4 e de $7,9 \cdot 10^9$ para $6,7 \cdot 10^8$ UFC/mL no Teste 5.

Mesmo com a substituição de dois terços de inóculo novo, os resultados iniciais de contagem de células foram elevados, porém notou-se que houve uma maior taxa de morte celular, todavia, as remoções atingidas ficaram em taxas consideráveis.

4.6.2 Concentração inicial de Cr (VI) = 150 mg/L

Os resultados da remoção do carbono orgânico total são apresentados na Figura 4.33 e Figura 4.34:

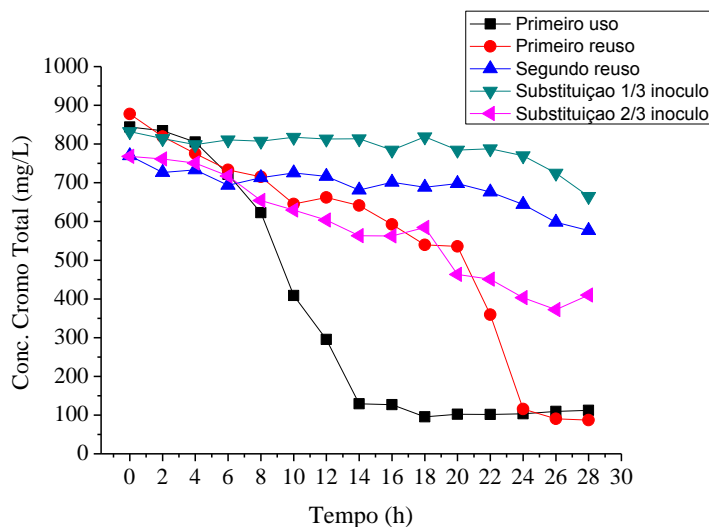


Figura 4.33 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).

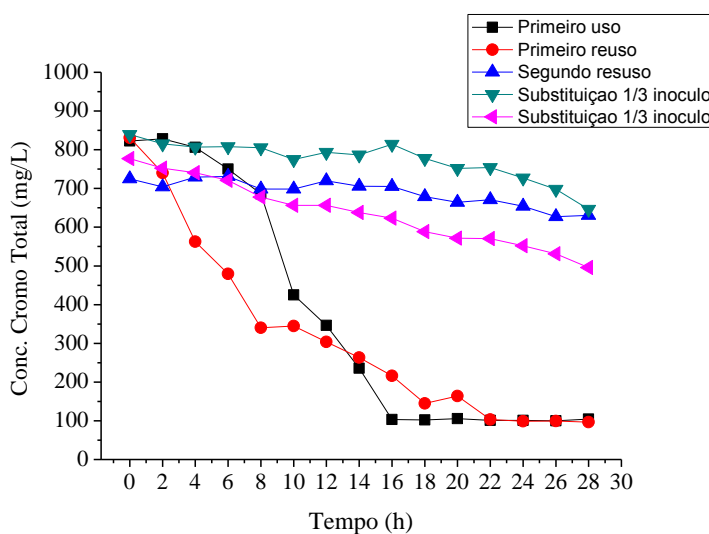


Figura 4.34 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, sem aplicação de campo.

Analisando a Figura 4.33 e Figura 4.34, observa-se que na aplicação de campo verificou-se um comportamento muito distinto para o Teste 1 dos demais, pois as células introduzidas no reator não possuem cromo adsorvido, porém o reuso das células nos demais experimentos altera a forma como o carbono é degradado. Focando nos testes com substituição de inóculo, percebe-se que no Teste 4, apesar da presença de células novas, a

remoção do carbono não foi tão satisfatória quanto no Teste 3, ficando praticamente estável em 815 mg/L, durante 22 horas de experimento. O mesmo comportamento foi apresentado para o Teste 4 sem a aplicação de campo.

Verifica-se pelos resultados obtidos que a substituição de dois terços de inóculo novo para realização do Teste 5, contribuiu para uma melhor remoção da matéria orgânica, especialmente para aquele no qual houve aplicação de campo magnético. Ao final das 28 horas de experimentos as remoções foram de 46,65% e 36,19%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

Observou-se uma tendência no comportamento da cultura mista para a remoção da carga orgânica. Conforme se reutilizou as células para o tratamento do efluente promovendo a saturação destas com cromo, a biodegradação do carbono ficou comprometida, apresentando menores porcentagens de remoção de 86,71%, 88,35% e 25,06%, para os Testes 1, 2, e 3, respectivamente, com ação do campo de 5 Hz. As Figura 4.35 e Figura 4.36 mostram o comportamento da biorremoção do cromo total em função do tempo.

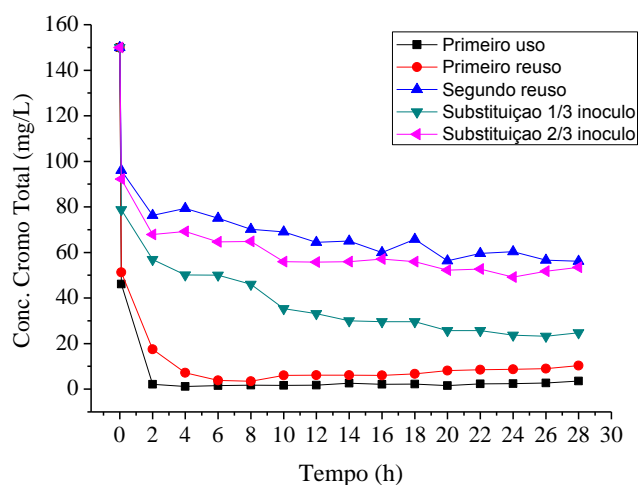


Figura 4.35 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $Cr_0 = 150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz).

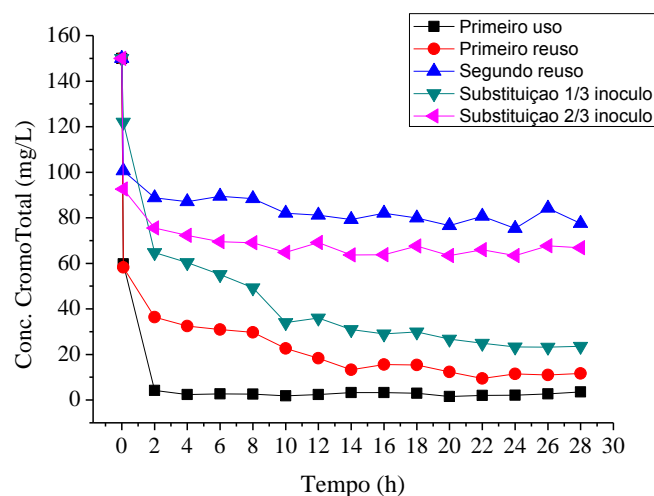


Figura 4.36 – Concentração de carbono orgânico total em função do tempo, para o primeiro uso (Teste 1), primeiro reuso (Teste 2), segundo reuso das células (Teste 3) e também para a substituição de um terço (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), $C_{r0} = 150$ mg/L, sem aplicação de campo.

Com a primeira reposição de um terço das células (Teste 4), percebeu-se que as novas células mantiveram seu metabolismo com prioridade na remoção de cromo, e devido a saturação das outras células ocasionado por seu uso nos Testes 1, 2 e 3, a remoção do cromo total não ultrapassou os 64,36% para o tratamento com aplicação de campo e 55,44% sem o campo. Acredita-se que está remoção tenha acontecido pelo inóculo repostado, visto que no terceiro teste as células provavelmente se encontravam saturadas de cromo.

Repondo pela segunda vez as células (Teste 5), com dois terço, observou-se uma remoção mais efetiva se comparado com o Teste 4, removendo 83,51% com a aplicação de campo e 84,28% sem aplicação de campo. Estes resultados permitem dar mais ênfase a hipótese de que a remoção do cromo aconteceu devido à introdução do inóculo novo e por este motivo as novas células têm suas rotas metabólicas voltadas para a desintoxicação do efluente em que se encontram até um patamar aceitável, por isso a biodegradação da carga orgânica ficou prejudicada.

As Figura 4.37 e Figura 4.38 mostram os resultados em porcentagem de remoção de cromo (VI) e cromo total, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo, para a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L, para os Testes 4 e 5, ao final das 28 horas de operação. Tabelas com os resultados das porcentagens de remoção de cromo (VI) e total em função do tempo são apresentadas no Apêndice C.

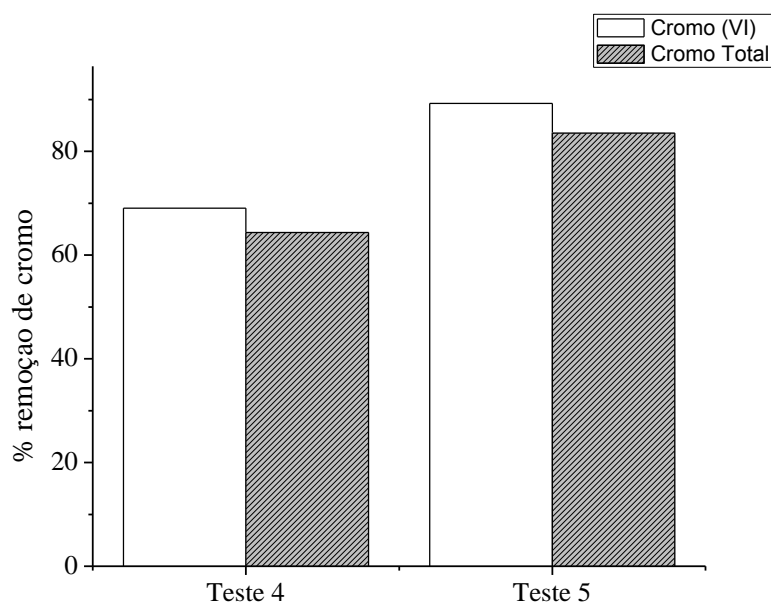


Figura 4.37 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, com aplicação de campo de 5 Hz, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação.

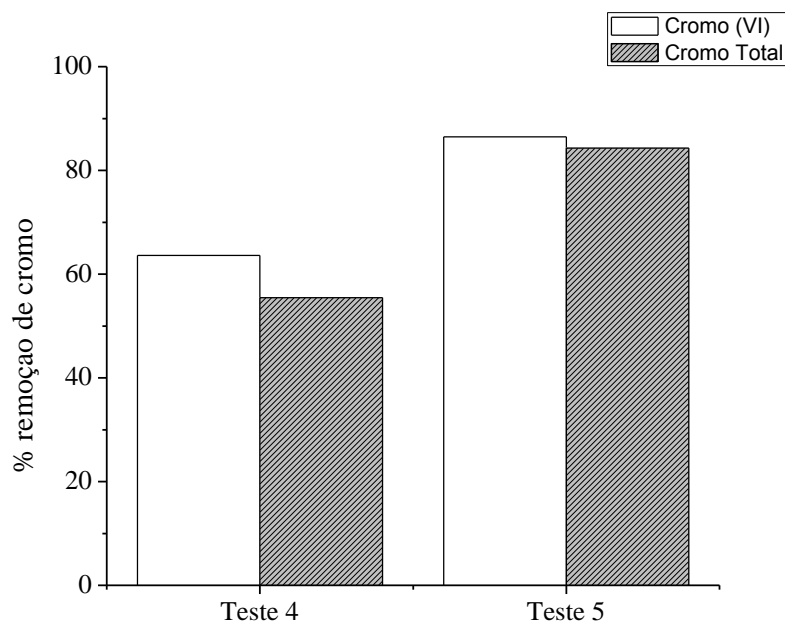


Figura 4.38 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em porcentagem, sem aplicação de campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L, na substituição de um terço de inóculo (Teste 4) e dois terços de inóculo (Teste 5), após 28 horas de operação.

Assim como observado para a concentração de 80 mg/L, para a concentração de 150 mg/L, observa-se que a porcentagem de remoção de cromo hexavalente e cromo total foram próximas, nas duas condições estudadas, conforme apresentado nas Figura 4.37 e Figura 4.38. Assim, os valores de remoção de cromo (VI) e cromo total foram de 69,04% e 64,36% (Teste

4) e 89,27% e 83,51% com aplicação de campo magnético e de 63,59% e 55,44% (Teste 4) e 86,49% e 84,28% (Teste 5), sem ação do campo.

A Tabela 4.7 mostra os resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) obtidos para os Testes 4 e 5 realizados com e sem aplicação de campo, na concentração inicial de cromo hexavalente de 150 mg/L.

Tabela 4.7 – Resultados da contagem de micro-organismos em Unidades Formadoras de Colônia (UFC/mL) para os Testes 4 e 5 na concentração inicial de cromo de 150 mg/L, com aplicação de campo de 5 Hz e sem campo.

	Campo 5 Hz		Sem campo	
	Teste 4	Teste 5	Teste 4	Teste 5
Início	$8,1 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^9$
Fim	$4,1 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^8$

De acordo com a Tabela 4.7, as análises de contagem de células indicaram que os resultados da contagem de micro-organismos em placa para a concentração de cromo (VI) de 150 mg/L apresentaram morte celular. Houve queda na concentração de biomassa de $8,1 \cdot 10^8$ para $4,1 \cdot 10^7$ UFC/mL para Teste 4 e de $7,6 \cdot 10^8$ para $5,9 \cdot 10^7$ UFC/mL para o Teste 5, sob ação do campo de 5 Hz. Os testes realizados sem aplicação de campo também apresentaram quedas de $9,2 \cdot 10^9$ para $6,3 \cdot 10^8$ UFC/mL para Teste 4 e de $2,9 \cdot 10^9$ para $9,2 \cdot 10^8$ UFC/mL para o Teste 5.

Trabalhou-se com uma concentração inicial de cromo elevada, 150 mg/L, e percebeu-se que a ação do campo sobre a cultura utilizada atuou de forma a remover mais o cromo presente no efluente, porém também ocasionou uma maior morte celular. Este fato provavelmente explica a menor remoção de cromo (VI) e de cromo total para os teste 4 e 5 na concentração inicial de cromo de 150 mg/L em relação a concentração de 80 mg/L. Vale destacar que em todos os experimentos com o campo, até então realizados, houve uma maior redução na concentração de biomassa em relação aos experimentos sem ação do campo. Isto confirma a hipótese do campo proporcionar maior estresse nas células.

4.7 Abertura de células

Avaliou-se a porcentagem de cromo presente nas células, através da ruptura das mesmas em ultrassom. Os resultados obtidos para as aberturas após 5 minutos de operação (início) e ao após as 28 horas (fim), para as diferentes concentrações iniciais de cromo (VI)

estudadas, com aplicação de campo de 5Hz e sem ação do campo, estão apresentados nas Tabela 4.8, Tabela 4.9 e Tabela 4.10. Estes resultados iniciais de cromo indicam a necessidade de fazer um teste branco sem 5 minutos.

Tabela 4.8 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=80$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.

		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
5 Hz	Início	0,359	0,444	0,372	0,351	0,302
	Fim	0,466	0,483	0,452	0,501	0,357
Sem campo	Início	0,350	0,369	0,331	0,295	0,293
	Fim	0,475	0,457	0,399	0,388	0,351

Tabela 4.9 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=120$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.

		Campo 5 Hz			Sem campo		
		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	Início	0,295	0,203	0,259	0,245	0,336	0,230
	Fim	0,417	0,384	0,409	0,485	0,505	0,395

Tabela 4.10 – Porcentagem inicial e final de cromo nas células, para $Cr_0=150$ mg/L, com aplicação de campo (5 Hz) e sem.

		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
5 Hz	Início	0,238	0,505	0,379	0,213	0,271
	Fim	0,518	0,534	0,493	0,559	0,570
Sem campo	Início	0,291	0,407	0,444	0,549	0,454
	Fim	0,529	0,489	0,455	0,572	0,560

Com base nos resultados obtidos nas Tabela 4.8, Tabela 4.9 e Tabela 4.10, nota-se para todas as concentrações iniciais de cromo (VI) empregadas nos ensaios de uso, reusos e acréscimos de inóculo, que a porcentagem inicial de cromo nas células foi elevada, pois com 5 minutos de operação obteve-se valores consideráveis, sendo 0,359% e 0,350% na concentração inicial de 80 mg/L; 0,295% e 0,245% para 120 mg/L e 0,238% e 0,291% para 150 mg/L, com e sem aplicação de campo respectivamente. Como já apresentado nas discussões acima, a remoção do cromo (VI) nas duas primeiras horas de ensaio aconteceram rapidamente, com remoções acima de 90%. As porcentagens de cromo retido nas células ao final das 28 horas ficou entre 0,41 e 0,53%, sendo a concentração inicial de 150 mg/L a que apresentou maiores valores, de 0,518 e 0,529%, com e sem aplicação de campo, respectivamente.

Com base nas tabelas de porcentagem de cromo nas células, nota-se que o valor máximo atingido nos experimentos foi de 0,572%. Desta forma, acredita-se que parte do cromo fique retida nos compostos produzidos pelas células visando a sua defesa, e até mesmo em volta da estrutura celular. Porém, como foram realizadas lavagens prévias a ruptura das células, é possível que o cromo presente possa ter sido parcialmente removido.

Para os testes de uso e reusos de células, analisando a porcentagem final de um teste e inicial do teste seguinte, nota-se que houve uma queda na porcentagem de cromo presente nas células. Acredita-se que tal fato aconteceu devido à dissorção, uma vez que ao final de cada experimento as células foram centrifugadas e mantidas no meio de cultura durante 24 horas. Para os testes que houve substituição de inóculo, tal queda era esperada, uma vez que novas células foram acrescentadas ao processo, e estas não continham traços de cromo. O fato da semelhança de remoção de carbono orgânico total e cromo total entre os testes em que houve aplicação de campo com os que não houve pode ser explicado pelo tempo de exposição das células ao campo ser menor, no caso de 3 horas.

Comparando os resultados obtidos com relação à aplicação ou não do campo, percebe-se que o tempo de aplicação de campo (3 horas) com base ao tempo total das células no reator (28 horas) foi pequeno. Portanto, nesta avaliação considerou-se mais importante a porcentagem inicial de cromo nas células, do que o tempo de ação do campo. Observou-se que quando a porcentagem inicial de cromo no interior da célula é baixa, as células conseguem biossorver mais cromo, apresentando uma porcentagem final mais elevada. Todavia, quando a porcentagem inicial é elevada a mesma permanece quase inalterada ao final das 28 horas de experimento. Isto mostra que a porcentagem final de cromo no interior das células está intimamente ligada à condição inicial com que a célula é colocada no reator.

4.8 Comparativo com trabalho de Moura (2012)

A título de comparação analisou-se os resultados obtidos neste trabalho com alguns resultados do trabalho de Moura (2012). Este autor realizou seu estudo com o mesmo campo magnético e cultura mista, porém com uma configuração de operação em batelada e mistura.

Para facilitar a compreensão da influência do campo magnético sobre a cultura mista utilizada para diferentes configurações de reator, foi analisado apenas os resultados de porcentagem de remoção do cromo hexavalente, cromo total e os sólidos suspensos voláteis (inicial e final), obtidos com 3 horas de aplicação de campo na frequência de 5 Hz. Este tempo foi escolhido por ser o tempo de aplicação do campo obtido neste trabalho, porém o

tempo real de experimento foi de 28 horas, enquanto que para Moura foi de 6 horas. A concentração inicial de cromo hexavalente foi igual a 150 mg/L. A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho e no de Moura (2012):

Tabela 4.11 – Tabela comparativa com os resultados obtidos no presente trabalho e por Moura (2012), com valores em porcentagem de remoção de Cr (VI), cromo total e SSV (inicial e final).

	Terra (2014)	Moura (2012)
Cr (VI) (%)	100	52,1
Cr total (%)	97,62	19,3
SSV _{inicial} (mg/L)	3,80	3,7
SSV _{final} (mg/L)	2,79	3,2

Observa-se que o presente trabalho apresentou uma remoção de cromo hexavalente de 100% ao final das 3 horas de aplicação de campo, e de cromo total de 97,62%, mostrando que o campo não teve atuação efetiva na redução do estado de oxidação do cromo hexavalente a trivalente. Todavia, os resultados obtidos por Moura (2012) apresentaram menores taxas de remoções, sendo 52,1% para o cromo (VI) e 19,3% para o cromo total, porém, apesar das menores remoções, houve uma maior redução de cromo hexavalente. A concentração inicial de células em ambos os trabalhos realizados foram muito próximas de 3,8 e 3,7 mg/L, porém, nota-se que no presente trabalho houve uma maior morte celular do que no trabalho de Moura (2012).

O comportamento das linhas do campo magnético gerado está esquematizado pela Figura 4.39. Quando uma corrente elétrica atravessa um fio condutor, cria em torno dele um campo magnético. No interior do solenóide em pontos não muito próximos do fio condutor ou das extremidades as linhas de indução são representadas aproximadamente por retas paralelas igualmente espaçadas e orientadas. Isto significa que nesta região o campo magnético é praticamente uniforme. Assim, a variação do gradiente das linhas de campo depende apenas da distância percorrida na mesma direção do campo magnético. As áreas fora do interior do solenóide apresentam campo magnético não-uniforme, sendo notável o efeito de borda nestes locais.

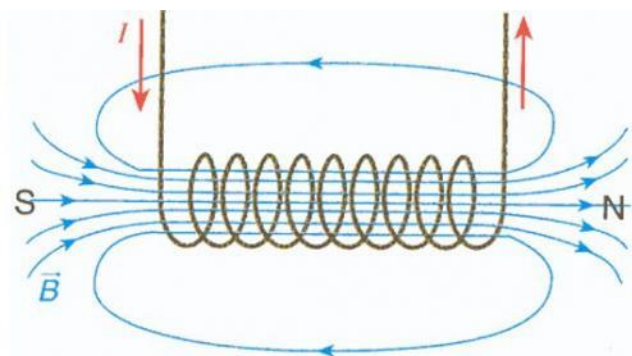


Figura 4.39 – Representação esquemática das linhas de campo geradas pela corrente elétrica de campo magnético.

A configuração dos reatores utilizados fez com que a ação do campo magnético gerado atuasse de forma distinta. No caso do trabalho de Moura (2012), como seu reator era batelada, os efeitos de borda quase não foram observados, pois a variação do gradiente das linhas de campo durante o processo de tratamento ocorreu apenas na parte superior do reator onde o efluente encontrava-se próximo da borda, todavia, nos casos em que o efluente ficava totalmente submerso no interior das bobinas geradoras do campo magnético, este efeito não era verificado. Já com a configuração utilizada neste trabalho, por ser um reator tubular sob ação do campo magnético, o mesmo foi capaz de agir com diferentes intensidades sob a cultura mista, uma vez que ela percorreu toda a parte uniforme do campo e também as regiões onde houve variação do gradiente das linhas de campo. Portanto, os efeitos de borda do campo produzido atuam favoravelmente na remoção da carga tóxica.

Diante destas considerações, a configuração do reator batelada pode não permitir que as células fiquem expostas a essas diferenças do gradiente das linhas de campo, como acontece com o reator tubular, que obriga as células a passarem por toda a tubulação, logo por diferentes ddps durante todo o seu trajeto. Acredita-se que esta diferença de potencial induza as células a removerem o cromo presente no efluente de forma mais eficiente, apesar de não atuar sobre o comportamento das mesmas no processo de redução do estado de oxidação do cromo hexavalente. Outra evidência da melhor atuação do campo, devido ao gradiente das linhas de campo utilizando um reator tubular foi que comparando os resultados obtidos, houve uma maior morte celular, provavelmente não somente devido à elevada carga tóxica do meio, mas também pelo estresse causado pelo gradiente das linhas de campo de campo nos micro-organismos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As análises dos resultados obtidos no estudo da aplicação de campo magnético em reator tubular com recirculação de biomassa na remoção biológica de cromo (VI) de efluentes visando avaliar a remoção biológica de cromo (VI), de cromo total e de carbono orgânico total presentes nos efluente permitiram a obtenção das seguintes conclusões:

- Nos experimentos realizados, houve uma melhora na remoção de cromo (VI), cromo total e carbono orgânico total, quando se aplicou o campo magnético.
- Os melhores resultados foram obtidos quando aplicado campo com frequência de 5Hz.
- Para todas as concentrações estudadas, o primeiro uso do inóculo apresentou resultados com remoções acima de 98% em duas horas de operação.
- Devido a configuração escolhida para o reator, não foi observado valores significativos de redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} .
- A biodegradação da matéria orgânica do efluente esteve intimamente relacionada com a remoção de cromo. Os micro-organismos voltam sua rota metabólica para a detoxificação do efluente, e só então para a remoção do carbono orgânico total.
- O reuso das células provocou a saturação das mesmas com cromo, sendo que quanto mais alta a concentração inicial de cromo (VI) utilizada, mais rapidamente acontece a saturação.
- O acréscimo de inóculo favoreceu a remoção do cromo, uma vez as células reutilizadas ficaram saturadas no Teste 3.
- A porcentagem final de cromo no interior das células está intimamente ligado a condição inicial com que a célula é colocada no reator e com a concentração inicial de cromo (VI) do efluente.

- A configuração do reator utilizado influencia na remoção e redução do cromo presente no efluente devido ao efeito de borda provocado pelas linhas de campo geradas pelo campo magnético.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

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

- Utilizar diferentes configurações de reatores.
- Estudar a avaliação do campo magnético com diferentes temperaturas e pH.
- Avaliar a remoção de outros metais pesados.
- Utilização de ímãs permanentes, aplicando diferentes arranjos para obtenção de maiores diferenças de potenciais.
- Uso da eletrodialise.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, M. A.; GIMÉNEZ, J.; CERVERA-MARCH, S. Continuous photocatalytic treatment of Cr (VI) effluents with semiconductor powders. *Chemical Engineering Comm.*, v.104, p.71-85, 1991.

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

AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 269 (2011) 214–222, 2010.

ALGUACIL, F. J.; ALONSO, M.; LOSANO, I. J. Chromium (III) Recovery from Waste Acid Solution by ion Exchange Processing Using Amberlite IR-120 Resin: Batch and Continuous Ion Exchange Modeling. *Chemosphere*, vol. 57, p. 789-793, 2004.

AMERI, A.; GHOLAMI, M.; VAEZI, F.; RAHIMI, M.; MAHMUDI, M; MOOSAVI, B., Application and optimization in chromium-contaminated wastewater treatment of the reverse osmosis technology. *Iranian Journal of Public Health*, vol. 37, nº. 3 p.77-84, 2008.

ANDERSON, R. A. Chromium as an essential nutrient for humans. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 26: S35-S41, 1997.

AQUINO, S. F. Formation of soluble microbial products (SMP) in anaerobic reactors during stress condition. Tese de doutorado. Imperial College of Science Technology and Medicine, Londres, 2004.

ARIAS, Y. M.; TEBO, B. M. Cr (VI) reduction by sulfidogenic and nonsulfidogenic microbial consortia, *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 1847–1853, 2003

ATSDR – Agency for Toxic Substance and Disease Registry. Toxicological Profile for Chromium. USA 2000. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf>>. Acessado em: 05 maio 2014.

BRANDÃO, C. A. Remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, MG, 2013.

BREZONIK, P. L.; KING S. O.; MACH, C. E. The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailability and Toxicity to Aquatic Organisms. *Metal Ecotoxicology Concepts and Applications*, Lewis Publishers, Michigan, 1991.

BROCKLEHURST, B.; MCLAUCHLAN, K. A. Free radical mechanism for the effects of environmental electromagnetic fields on biological systems. *International Journal of Radiation Biology* 69, 3–24, 1996.

CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCIA, J.; DEVARIS, S., Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiol. Rev.* 25 (3), 335–347, 2001.

CHELME-AYALA, P.; SMITH, D. W.; EL-DIN, M. G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36 (6), 1107–1119, 2009.

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38, 11–41, 2004.

CHEUNG, K. H.; GU, J.-D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 59, 8–15, 2007.

CHIONNA, A.; DWIKAT, M.; PANZARINI, E.; TENUZZO, B.; CARLA, E. C.; VERRI, T.; PAGLIARA, P.; ABBRO, L.; DINI, L. Cell shape and plasma membrane alterations after static magnetic fields exposure. *European Journal of Histochemistry* 47, 299–308, 2003.

COSSARIZZA, A.; MONTI, D.; BERSANI, F.; CANTINI, M.; CADESI, R.; SACCHI, A.; FRANCESCHI, C. Extremely low frequency pulsed electromagnetic fields increase cell proliferation in lymphocytes from young and aged subjects. *Biochemical and Biophysical Research Communication* 160, 692–698, 1989.

DALCIN, M. G. Redução de Cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. Uberlândia-MG, 2009. 98 p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Uberlândia, 2009, p-5-46.

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

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

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

DUBEY, C. S.; SAHOO, B. K.; NAYAK, N. R. Chromium (VI) in waters in parts of Sukinda Chromite Valley and health hazards, Orissa, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 67, n.4, p. 541-548, 2001.

ELDER, J. F. Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems – A Review of Principles and Concepts. U. S. Geological Survey Circular 1013, 1988.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manage.* 90, 1663–1679, 2009.

FENDORF, S. E.; LI, G., Kinetics of chromate reduction by ferrous iron, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1614–1617, 1996.

FENDORF, S.; WIELINGA, B. W.; HANSEL, C. M.; Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium (VI) reduction, *Int. Geol. Rev.* 42, 691–701; 2000.

FERREIRA, J. M. et al. Estudo do Equilíbrio e Cinética da Biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova*, vol. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

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

GARTZKE, J.; LANGE, K. Cellular target of weak magnetic fields: ionic conduction along actin filaments of microvilli. *American Journal of Physiology – Cell Physiology* 283, C1333–C1346, 2002.

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.

GOBBA, F.; MALAGOLI, D.; OTTAVIANI, E. Effects of 50 Hz magnetic fields on fMLP-induced shape change in invertebrates immunocytes: the role of calcium ion channels. *Bioelectromagnetics* 24, 277–282, 2003.

GODE, F.; PEHLIVAN, E. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution by two lewattit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, p. 175-182, 2005.

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

GROMBONI, C. F.; DONATI, G. L.; MATOS, W. O.; NEVES, E. F. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of metabisulfite and a commercial steel wool for removing chromium(VI) from wastewater. *Environmental chemistry letters*. V.8, n.1, p. 73-77, 2010.

HAMADA, S. H.; WITKUS, R.; GRIFFITH Jr.; R. Cell surface changes during electromagnetic field exposure. *Experimental Cell Biology* 57, 1–10, 1989.

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

HOINACK, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual Básico de Processamento do Couro. Porto Alegre, PADCT/CNPq/SENAI/RS, 1994.

HONG, F. T. Magnetic field effects on biomolecules, cells, and living organisms. *Biosystems* 36, 187–229, 1995.

HORIUCHI, S. I.; ISHIZAKI, Y.; OKUNO, K.; ANO, T.; SHODA, M. Drastic high magnetic field effect on suppression of *Escherichia coli* death. *Bioelectrochemistry* 53, 149-153, 2001.

HSDB – HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex, CD-ROM, 2000.

HUANG et al., Effects of static magnetic fields on *Escherichia coli* - Wenjin Ji, Huimin Huang, Aihua Deng, Chunyang Pan, 2009.

- JOST, P. T. Tratamento de efluentes de curtume. Confederação Nacional da indústria, p. 181; 1996.
- KATAOKA, A. P. A. G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por micro-organismos isolados de “landfarming”. Tese de Doutorado – Instituto de Biociências, Unesp – Rio Claro, 2001.
- KOHNO, M.; YAMAZAKI, M.; KIMURA, I.; WADA, M. Effect of static magnetic fields on bacteria: *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Pathophysiology* 7, 143–148, 2000.
- LEITE, M. A. Análise e aporte da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plânctons e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana, SP. 2002. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- LELES, D. M. A, Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- LISI, A.; POZZI, D.; PASQUALI, E.; RIETI, S.; GIRASOLE, M.; CRICENTI, A.; GENEROSI, R.; SERAFINO, A.L.; CONGIU-CASTELLANO, A.; RAVAGNAN, G.; GIULIANI, L.; GRIMALDI, S. Three dimensional (3D) analysis of the morphological changes induced by 50 Hz magnetic field exposure on human lymphoblastoid cells (Raji). *Bioelectromagnetics* 21, 46–51, 2000.
- LEI, C.; BERG, H. Eletromagnetic window effects on proliferation rate of *Corynebacterium glutamicum*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 45, 261-265, 1998.
- LOVLEY, D. R., Dissimilatory metal reduction, *Annu. Rev. Microbiol.* 47, 263–290, 1993.
- LOVLEY, D. R.; COATES, J. D. Bioremediation of metal contamination, *Curr. Opin. Biotechnol.* 8, 285–289, 1997.
- MADIGAN, M. T. et al. *Brock Biology of microorganisms*. 12th ed. - San Francisco, Calif. : Pearson/Benjamin Cummings, 2009.
- MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*. São Carlos, vol.31, n.6, p. 1450-1454, 2008.

MAUGUIN, G.; CORSIN, P. Concentrate and other waste disposals from SWRO plantes: characterization and reuction of their environmental impact. *Desalination* 182, 355-364, 2005.

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.

MITTENZWEY, R.; SÜßMUTH, R.; MEI, W. Effects of extremely low-frequency electromagnetic fields on bacteria the question of a co-stressing factor, 1995.

MOTA, J. S. *Eco-eficiência: avaliação de sustentabilidade de industria do couro no MS. 2001*. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - UnB, Brasília. 2001.

MOURA, A. A. de O. Influência de campo eletromagnético aplicado no biotratamento de efluente com cromo hexavalente, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, MG, 2012.

NEVIN, K. P.; LOVLEY, D. R. Mechanisms for Fe(III) oxide reduction in sedimentary environments, *Geomicrobiol. J.* 19, 141–159, 2002.

OLIVEIRA, R.; SILVA, R. C. O., Biosorption of Chromium (VI) using shells jabuticaba. 2011. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

OTTAVIANI, E.; MALAGOLI, D.; FERRARI, A.; TAGLIAZUCCHI, D.; CONTE, A.; GOBBA, F. 50 Hz magnetic fields of varying flux intensity affect cell shape changes in invertebrate immunocytes: the role of potassium ion channels. *Bioelectromagnetics* 23, 292–297, 2002.

ÖZTÜRK, A.; ARTAN, T.; AYAR, A.; Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor*A3 (2), *Colloids and Surfaces B*: v. 34, p. 105-111, 2004.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. São Paulo: CETESB, 2005. Série P + L. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> . Acessado em: 15 abr. 2013.

PARADISI, S.; DONELLI, G.; SANTINI, M. S.; STRAFACE, E.; MALORNI, W. A 50 Hz magnetic field induces structural and biophysical changes in membranes. *Bioelectronmagnetics* 14, 247–255, 1993.

PATTANAPIITPAISAL, P.; BROWN, N. L.; MACASKIE, L. E., Chromate reduction and 16S rRNA identification of bacteria isolated from a Cr (VI)-contaminated site, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57, 257–261, 2001.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd420/couro2.htm>>. Acessado em: 22 abr. 2013.

RIETI, S.; MANNI, V.; LISI, A.; GIULIANI, L.; SACCO, D.; D'EMILIA, E.; CRICENTI, A.; GENEROSI, R.; LUCE, M.; GRIMALDI, S. SNOM and AFM microscopy techniques to study the effect of non-ionizing radiation on the morphological and biochemical properties of human keratinocytes cell line (HaCaT). *Journal of Microscopy* 213, 20–28, 2004.

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

ROSEN, A. D. Membrane response to static magnetic fields: effect of exposure duration. *Biochemical Biophysical Acta* 1148, 317–320, 1993.

ROSEN, A. D. Mechanism of action of moderate-intensity static magnetic fields on biological systems. *Cellular Biochemistry Biophysics* 39, 163–173, 2003.

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

SANTORO, N.; LISI, A.; POZZI, D.; PASQUALI, E.; SERAFINO, A.; GRIMALDI, S. Effect of extremely low frequency (ELF) magnetic field exposure on morphological and biophysical properties of human lymphoid cell line (Raji). *Biochemical Biophysical Acta* 1357, 281–290, 1997.

SAUNDERS, R. D.; SIENKIEWIU, Z J.; KOWALUUK, C I., Biological effects of electromagnetic fields and radiation, *J. Radio. Prot.* 1991, Vol. 11, No 121-42, 1990.

SEMN, P.; SCHNEIDER, T.; VOLLRATH, L. Effect of an Earth-strength magnetic field on electrical activity of pineal cells. *Nature* 288, 607– 608, 1980.

SEOLATTO, A. A. et al. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. *Acta Scientiarum Technology*, v. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série cadernos de referência ambiental, V.5. Salvador, 2001.

SINGH, R.; KUMAR, A.; KIRROLIA, A.; KUMAR, R.; YADAV, N.; BISHNOI, N. R.; LOHCHAB, R. K. Removal of sulphate, COD and Cr (VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study, *Bioresour. Technol.* 102, 677–682, 2011.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. *Eclética Química. Campinas*, vol. 31, n.1, p. 73-80, 2006.

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

TEBO, B. M.; OBRAZTOVA, A. Y.; Sulfate reducing bacterium grows with Cr (VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors, *FEMS Microbiol. Lett.* 162, 193–198, 1998.

VEGLIÒ, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*; 44:301–16, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology Advances* 26, 266–291, 2008, doi:10.1016/j.biotechadv.2008.02.002

VOGEL, A. I., *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

VOLESKY, B.; SCHIEWER, S. Biosorption of metals. In: FlickingerM, DrewSW, editors. *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. New York: Wiley; p. 433–53, 1999.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

WALLECZEK, J.; LIBURDY, R. P. Nonthermal 60-Hz sinusoidal magnetic field exposure enhances ⁴⁵CaCC uptake in rat thymocytes: dependence on mitogen activation. *FEBS Letters* 271, 157–160, 1990.

WANG, P.; MORI, T.; TODA, K.; OHTAKE, H. Membrane associated chromate reductase activity from *Enterobacter cloacae*, *J. Bacteriol.* 172, 1670–1672, 1990.

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

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

WIELINGA, B.; MIZUBA, M. M.; HANSEL, C. M.; FENDORF, S. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria, *Environ. Sci. Technol.* 35, 522–527, 2001.

WILLIAMS, J. W.; SILVER, S. Bacterial resistance and detoxification of heavy metals, *Enz. Microb. Technol.* 6, 530–537, 1984.

ZAHOOR, A.; REHMAN, A. Isolation of Cr (VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater. *J Environ Sci* 21:814–820, 2009.

APÊNDICE A

Para a construção da curva de calibração, os valores concentração de cromo (VI) escolhidos e os valores de absorvância estão apresentados na Tabela a seguir:

Concentração [$\mu\text{g/ml}$]	Absorvância
0	0
0,1	0,055
0,2	0,131
0,3	0,228
0,4	0,313
0,5	0,392
0,6	0,476
0,7	0,558
0,8	0,641
1	0,794

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

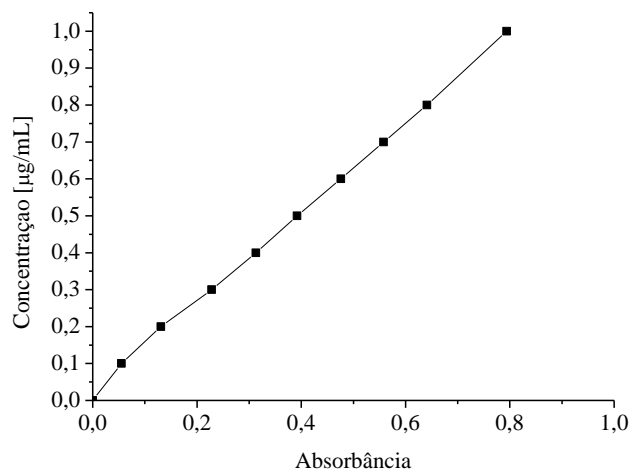


Figura A – Ajuste para a curva de calibração.

A equação do ajuste está representada pela Equação:

$$C_{(\text{CrVI})} = 1,263 * \text{Absorvância} \quad [\text{g/L}]$$

Sendo o $R^2 = 0,9989$.

APÊNDICE B

Para obter o tempo real de aplicação do campo magnético, primeiramente calculou-se o tempo de residência do efluente no reator sob o qual foi aplicado o campo magnético, utilizando a Equação 1:

$$\tau_r = \frac{V_{RC}}{Q} = \frac{336\text{mL}}{330\text{mL}/\text{min}} = 1,02 \text{ min}$$

Sendo,

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

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

Q = vazão da bomba (mL/min)

Como o campo foi aplicado durante 30 minutos e desligado durante 30 minutos para resfriamento do sistema e o tempo total de experimento foi de 28 horas, tem-se então que o campo foi aplicado durante 14 horas. Portanto, em 1,02 minutos tem-se 336 mL de efluente passando pelo reator exposto ao campo, para 840 minutos de experimento (14 horas), 271,8 litros percorrem o reator ficando sob ação do campo magnético. Se o volume de efluente tratado é de 1,5 litros, temos que ele percorre o reator 181 vezes. Assim, o tempo real de aplicação do campo foi:

$$t = \tau_r \cdot n$$

Em que,

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

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

Assim,

$$t = 1,02 \cdot 181 = 184,6 \text{ min}$$

$$t = 3\text{h}05 \text{ min}$$

Portanto, das 14 horas de uso do campo magnético, teve-se 3 horas e 05 minutos de aplicação de campo em ação efetiva na cultura mista utilizada para o tratamento do efluente.

APÊNDICE C

Tabela C.1 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em função do tempo, utilizando as frequências de 2, 5 e 10 Hz e sem campo, para uma concentração inicial de Cr de 150 mg/L.

Tempo (h)	Sem campo		2 Hz		5 Hz		10 Hz	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	60,82	60,18	34,37	44,13	69,39	69,23	47,43	36,98
2	99,59	97,20	66,03	67,71	99,92	98,58	71,76	64,32
4	99,95	98,41	75,11	75,47	99,93	99,21	76,17	70,55
6	99,96	98,18	77,06	76,62	99,93	98,94	79,19	73,50
8	99,96	98,28	78,29	77,39	99,96	98,81	81,39	74,77
10	100,00	98,78	85,39	82,47	100,00	98,92	88,69	81,05
12	100,00	98,41	86,69	83,51	100,00	98,83	90,17	83,65
14	100,00	97,85	87,71	84,23	100,00	98,25	91,65	85,06
16	100,00	97,82	88,21	84,90	100,00	98,61	92,10	86,93
18	100,00	98,01	91,55	84,97	100,00	98,54	95,19	87,55
20	100,00	98,97	97,00	92,00	100,00	98,97	96,49	92,18
22	100,00	98,68	98,21	93,04	100,00	98,48	96,96	92,85
24	100,00	98,61	99,05	93,67	100,00	98,41	97,25	93,56
26	100,00	98,21	98,85	93,98	100,00	98,18	98,08	94,26
28	100,00	97,65	98,98	94,09	100,00	97,62	98,24	94,32

Tabela C.2 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, utilizando a frequência de 5 Hz, para a concentração inicial de Cr de 80 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	24,19	12,52	23,76	29,24	19,50	22,78
2,0	99,92	93,24	77,63	72,69	67,10	59,23
4,0	99,93	95,09	80,40	74,74	75,74	67,12
6,0	99,94	95,88	84,65	79,03	78,50	71,60
8,0	99,94	96,17	88,73	82,40	83,24	73,76
10,0	99,94	96,41	99,94	91,76	92,31	81,21
12,0	99,94	96,70	99,85	92,90	92,81	83,37
14,0	99,91	96,59	99,92	93,22	92,93	84,66
16,0	99,93	96,57	99,95	92,88	93,30	85,85
18,0	99,95	96,78	99,94	92,93	94,38	86,77
20,0	99,95	96,44	99,92	92,98	98,30	88,44
22,0	99,96	96,57	99,93	92,98	98,59	89,74
24,0	99,96	96,36	99,95	93,95	99,19	89,90
26,0	99,96	96,62	99,95	93,93	99,19	90,50
28,0	99,97	96,52	99,95	93,95	99,23	90,71

Tabela C.3 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, sem aplicação de campo, para a concentração inicial de Cr de 80 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	37,97	23,95	25,27	14,51	10,65	25,75
2,0	99,93	93,27	75,23	62,28	47,11	49,08
4,0	99,91	94,59	76,50	66,84	50,70	52,21
6,0	99,92	95,93	75,03	71,33	51,96	54,37
8,0	99,93	96,25	80,70	73,86	56,49	56,15
10,0	99,93	96,83	92,11	85,66	59,94	60,26
12,0	99,95	97,20	94,76	87,76	61,58	60,42
14,0	99,91	97,10	95,21	88,20	62,36	61,23
16,0	99,91	96,81	95,82	88,88	62,36	61,66
18,0	99,95	97,12	96,47	89,22	64,16	62,42
20,0	99,96	96,57	99,56	92,44	69,95	64,63
22,0	99,97	96,83	99,73	93,61	67,37	64,36
24,0	99,98	96,41	99,96	94,42	65,89	65,23
26,0	99,97	96,83	99,96	94,93	67,29	65,44
28,0	99,96	96,78	99,95	95,12	69,87	66,20

Tabela C.4 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, utilizando a frequência de 5 Hz, para a concentração inicial de Cr 120 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	37,97	38,15	24,08	30,07	26,74	44,85
2,0	84,26	85,21	78,74	78,57	66,73	67,24
4,0	91,29	92,50	89,97	89,74	73,27	74,17
6,0	92,69	95,13	91,18	91,14	75,00	75,62
8,0	94,28	97,18	93,40	93,59	78,98	77,72
10,0	96,04	97,67	94,43	95,39	82,50	81,46
12,0	96,68	99,04	97,01	95,68	82,81	81,50
14,0	97,55	98,75	97,52	95,42	83,68	82,80
16,0	98,12	98,61	98,35	95,93	84,49	83,71
18,0	98,70	98,85	99,00	95,85	86,03	85,34
20,0	99,97	99,31	99,05	95,85	88,22	86,29
22,0	99,97	99,33	98,43	96,08	89,59	86,29
24,0	99,98	99,31	98,59	95,86	92,81	88,10
26,0	99,97	99,35	98,46	96,65	94,80	89,48
28,0	99,98	99,61	98,84	95,93	95,82	90,60

Tabela C.5 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, sem aplicação de campo, para a concentração inicial de Cr 120 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00
0,1	17,97	11,89	16,53	30,85	27,56	38,90
2,0	90,21	86,84	56,94	57,24	58,48	59,58
4,0	96,33	91,15	64,80	65,26	62,96	64,15
6,0	96,70	93,28	66,33	67,04	65,41	65,90
8,0	97,91	94,22	69,80	71,05	68,37	68,47
10,0	97,55	98,29	85,87	79,49	76,43	75,40
12,0	98,78	98,27	84,39	82,71	77,91	77,43
14,0	98,69	98,19	85,85	83,29	76,03	77,98
16,0	99,05	97,60	86,18	83,62	78,78	78,16
18,0	98,94	97,93	86,14	84,45	80,57	79,32
20,0	99,12	98,53	90,77	87,59	82,71	81,71
22,0	99,10	98,48	91,53	89,00	82,86	81,28
24,0	98,63	98,45	92,09	89,12	83,55	83,60
26,0	98,62	98,45	92,96	89,91	83,73	84,04
28,0	99,02	98,74	93,42	90,12	84,13	84,37

Tabela C.6 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, utilizando a frequência de 5 Hz, para a concentração inicial de Cr 150 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	69,39	69,23	59,35	65,78	29,47	35,99
2	99,92	98,58	90,61	88,36	47,11	49,13
4	99,93	99,21	98,41	95,19	50,37	47,12
6	99,93	98,94	99,99	97,41	49,23	49,95
8	99,96	98,81	99,99	97,68	51,68	53,22
10	100,00	98,92	99,98	95,97	57,80	53,96
12	100,00	98,83	99,98	95,93	57,39	57,01
14	100,00	98,25	99,98	95,89	58,70	56,64
16	100,00	98,61	99,98	95,95	59,51	59,99
18	100,00	98,54	99,98	95,52	61,47	56,17
20	100,00	98,97	99,98	94,57	63,03	62,43
22	100,00	98,48	99,98	94,32	63,27	60,30
24	100,00	98,41	99,97	94,22	63,81	59,79
26	100,00	98,18	99,97	93,98	63,91	62,23
28	100,00	97,62	99,94	93,13	63,51	62,60

Tabela C.7 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, sem aplicação de campo, para a concentração inicial de Cr 150 mg/L, com primeiro uso (Teste 1) e dois reusos das células (Teste 2 e 3).

Tempo (h)	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr Total	Cr (VI)	Cr Total
0	0	0	0	0	0	0
0,1	60,82	60,18	56,41	61,18	24,41	32,91
2	99,59	97,20	72,82	75,76	40,57	40,82
4	99,95	98,41	76,45	78,37	42,21	41,97
6	99,96	98,18	77,76	79,36	42,54	40,37
8	99,96	98,28	79,51	80,22	42,54	41,08
10	100,00	98,78	90,20	84,93	48,66	45,35
12	100,00	98,41	92,54	87,74	47,11	45,87
14	100,00	97,85	93,41	91,12	48,17	47,14
16	100,00	97,82	94,23	89,60	47,68	45,31
18	100,00	98,01	92,27	89,72	48,09	46,73
20	100,00	98,97	98,83	91,75	50,21	48,97
22	100,00	98,68	99,38	93,67	48,90	46,22
24	100,00	98,61	99,60	92,35	49,63	49,75
26	100,00	98,21	99,63	92,64	48,25	43,86
28	100,00	97,65	99,64	92,23	48,74	48,29

Tabela C.8 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, na frequência de 5 Hz, para a concentração inicial de Cr 80 mg/L, com substituição de 1/3 (Teste 4) e 2/3 (Teste 5) de inóculo.

Tempo (h)	Teste 4		Teste 5	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	14,29	22,85	31,78	33,11
2	56,99	56,07	92,83	87,72
4	73,68	65,97	98,97	95,80
6	78,95	70,78	99,91	96,55
8	83,36	75,44	99,95	96,55
10	92,73	83,17	99,96	96,98
12	93,76	85,07	99,93	96,66
14	94,89	86,58	99,94	96,82
16	95,79	87,93	99,94	96,98
18	96,28	88,96	99,96	97,71
20	99,16	91,88	99,95	97,25
22	99,64	91,29	99,94	97,74
24	99,87	92,26	99,95	98,38
26	99,89	91,88	99,95	98,49
28	99,96	92,43	99,95	98,38

Tabela C.9 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, sem aplicação de campo, para a concentração inicial de Cr 80 mg/L, com substituição de 1/3 (Teste 4) e 2/3 (Teste 5) de inóculo.

Tempo (h)	Teste 4		Teste 5	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	12,00	13,76	25,11	24,50
2	44,44	43,19	99,02	93,75
4	46,74	49,95	99,95	93,75
6	50,26	51,20	99,97	96,45
8	52,10	54,99	99,97	96,77
10	65,10	62,40	99,96	97,63
12	64,34	63,21	99,94	97,79
14	64,34	63,26	99,95	98,06
16	69,01	63,64	99,95	97,79
18	68,85	64,18	99,95	98,65
20	74,44	69,16	99,95	98,82
22	74,59	69,27	99,95	98,82
24	76,20	71,87	99,95	98,92
26	75,59	71,92	99,95	99,08
28	77,58	74,57	99,95	99,14

Tabela C.10 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, na frequência de 5 Hz, para a concentração inicial de Cr 150 mg/L, com substituição de 1/3 (Teste 4) e 2/3 (Teste 5) de inóculo.

Tempo (h)	Teste 4		Teste 5	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	27,97	38,49	38,78	47,46
2	52,25	54,74	64,01	62,08
4	54,61	53,87	66,86	66,57
6	56,41	56,90	70,37	66,66
8	56,90	56,79	73,07	69,34
10	62,86	62,68	82,69	76,43
12	62,94	62,82	83,02	77,93
14	63,11	62,67	83,84	79,98
16	63,84	61,91	84,33	80,24
18	64,09	62,67	84,41	80,24
20	69,15	65,20	88,25	82,85
22	67,67	64,83	88,33	82,88
24	67,84	67,22	88,57	84,18
26	69,23	65,51	88,82	84,49
28	69,04	64,36	89,27	83,51

Tabela C.11 – Resultados de remoção de Cr (VI) e Cr total em %, sem aplicação de campo, para a concentração inicial de Cr 150 mg/L, com substituição de 1/3 (Teste 4) e 2/3 (Teste 5) de inóculo.

Tempo (h)	Teste 4		Teste 5	
	Cr (VI)	Cr total	Cr (VI)	Cr total
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	32,66	38,24	24,09	18,66
2	48,17	49,68	62,78	56,83
4	50,05	51,84	65,31	59,75
6	51,19	53,64	67,67	63,28
8	51,35	53,95	71,35	67,13
10	55,92	56,81	80,82	77,35
12	55,76	53,90	79,59	75,99
14	54,29	57,52	81,88	79,35
16	53,64	57,49	82,41	80,66
18	53,63	54,94	83,02	80,08
20	55,59	57,72	85,51	82,15
22	55,59	56,02	85,67	83,39
24	55,19	57,72	86,21	84,46
26	57,23	54,85	86,37	84,53
28	63,59	55,44	86,49	84,28