

Capítulo 5- Conclusões e Sugestões para trabalho futuro

5.1- Principais conclusões

A poluição ambiental provocada por metais pesados é bastante relevante e envolve grandes volumes de águas a ser tratados, tanto residuais como de fornecimento. As soluções para resolver o problema devem ter em conta os grandes volumes a tratar mantendo os custos baixos. Nesse sentido, a bioissorção apresenta-se como uma alternativa aos tradicionais processos físico-químicos de remoção de metais pesados.

Para uma visão mais esclarecedora do trabalho realizado apresentam-se, de seguida, as principais conclusões:

- Pela a quantificação dos polissacáridos e polímeros totais conclui-se que a produção de polissacáridos foi maior para o *B. coagulans* seguido pelo *S. equisimilis*, *E. coli* e *A. viscosus* (9.19 mg/g_{biosorvente} , 7.24 mg/g_{biosorvente}, 4.77 mg/g_{biosorvente}, 0.57 mg/g_{biosorvente}). Em termos de polímeros totais, o biofilme de *A. viscosus* foi o que apresentou maior valor (0.274 g/g_{biosorvente}), seguido dos biofilmes de *S. equisimilis* (0.173 g/g_{biosorvente}), *E. coli* (0.142 g/g_{biosorvente}) e *B. coagulans* (0.070 g/g_{biosorvente}). Estes resultados permitem afirmar que estas bactérias têm boa capacidade de adesão ao GAC e boas qualidades para capturar iões metálicos/ compostos orgânicos.
- Os ensaios em sistema fechado mostram que a remoção de Cr (VI) varia desde 46.9% até 17.2% para as concentrações iniciais de Cr (VI) na gama entre 50–1000mg/l, para o biofilme de *B. coagulans*, desde 36.6% até 10.8%, para o biofilme de *E. coli* e desde 72% até 46.3%, para o biofilme de *S. equisimilis*. Comparando com os valores de remoção obtidos com o microrganismo *Arthrobacter viscosus* é de referir que os valores de remoção obtidos para os mesmos valores de concentração inicial são maiores para este último microrganismo. Assim, para a concentração de 250 mg/l, foi obtido um valor de remoção de 63.7 % utilizando o *A. viscosus* enquanto que para o *B. coagulans* se obteve 31.4 %, para a *E. coli* 19.5 % e para o *S. equisimilis* 44.1%. Para a concentração de 750 mg/l, foi obtido um valor de remoção de

46.2 % utilizando o *A. viscosus* enquanto que para o *B. coagulans* se obteve 22.0 %, para a *E. coli* 11.9 % e para o *S. equisimilis* 32.9%.

- A modelação em sistema fechado mostra que para o biofilme de *E. coli*, o pior ajuste foi obtido com os modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, sendo que para os outros quatro modelos usados o ajuste foi bastante bom. Para o biofilme de *B. coagulans* o melhor ajuste foi obtido com o modelo de isotérmicas de Toth e para o biofilme de *S. equisimilis* o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Sips. O facto do ajuste obtido, para todos os biofilmes, com o modelo de Langmuir representar o pior resultado sugere que a ligação do crómio não ocorre como uma monocamada na superfície do biossorvente e que esta superfície está longe de ser energeticamente homogénea.
- Os resultados obtidos para os ensaios em sistema aberto mostram valores de uptake para o Cr (VI) de 5.82 mg/g_{biossorvente}, 5.35 mg/g_{biossorvente} e 4.12 mg/g_{biossorvente}, respectivamente para *S. equisimilis*, *B. coagulans* e *E. coli*, para a concentração inicial de 100 mg/l, 2.33 mg/g_{biossorvente}, 1.98 mg/g_{biossorvente} e 3.60 mg/g_{biossorvente}, para a concentração inicial de 50 mg/l e 0.66 mg/g_{biossorvente}, 1.51 mg/g_{biossorvente} e 1.12 mg/g_{biossorvente} para a solução mais diluída (10 mg/l).
- A modelação dos sistemas abertos, para os ensaios realizados com estas três bactérias, permitem concluir que para a concentração mais diluída, as discrepâncias verificadas entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo são relativamente altas para os biofilmes de *B. coagulans* e *E. coli*, para os modelos de Adams-Bohart e de Wolborska. As curvas previstas pelo modelo de Yoon–Nelson estão muito próximas das curvas de breakthrough experimentais para todas as concentrações de entrada testadas, para o biofilme de *S. equisimilis* suportado em GAC. Para o biofilme de *B. coagulans* existe uma boa correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo para as concentrações mais altas. Para o biofilme de *E. coli* existe um bom ajuste entre os valores experimentais e os previstos para tempos superiores a 300 min, para as mais altas concentrações de entrada usadas. Apesar de existirem algumas discrepâncias entre os resultados experimentais e os resultantes da aplicação do modelo, o modelo proposto por Yoon–Nelson fornece uma boa descrição dos efeitos da concentração de entrada do crómio.

- Ensaios efectuados com um efluente industrial mostram valores de uptake para o crómio de 0.083 mg/g_{biosorvente}, 0.110 mg/g_{biosorvente} e 0.090 mg/g_{biosorvente}, respectivamente para os biofilmes de *S. equisimilis*, *E. coli* e *B. coagulans* para uma concentração inicial de crómio de 4.2 mg/l. Tal como para o valor de uptake, após 10 h de ensaio experimental, o melhor valor de percentagem de remoção foi obtido com o biofilme de *E. coli* (10.2%). Para as soluções preparadas em laboratório, o valor obtido para a percentagem de remoção com a mais baixa concentração de crómio usada (10 mg/l) foi de 19.3%, 24.7% e 31.8% (após 10 horas de ensaio), respectivamente para os biofilmes de *E. coli*, *B. coagulans* e *S. equisimilis*. Estes valores são muito mais elevados do que os valores obtidos com o efluente industrial (10.2%, 5.4% e 6.1%, respectivamente para os biofilmes de *E. coli*, *B. coagulans* e *S. equisimilis*), para o mesmo intervalo de tempo.
- Em relação aos ensaios realizados em sistema fechado podemos concluir que a percentagem de remoção do crómio diminui à medida que a concentração inicial de crómio aumenta. Os resultados experimentais são melhor ajustados pelos modelos de Redlich-Peterson, Sips, Freundlich e Toth. Os outros modelos apresentam desvios, os quais em alguns casos são significativos.
- Nos ensaios efectuados com os compostos orgânicos verificam-se claras diferenças no comportamento em termos de biossorção dos compostos fenol, clorofenol e *o*-cresol. As diferenças de tamanho molecular, solubilidade, equilíbrio de dissociação e reactividade do anel benzeno estarão na origem destas observações. Confirma-se que, de acordo com a literatura, uma biossorção mais eficiente é registada para os compostos de maior peso molecular.
- Os ensaios realizados em sistema fechado permitem verificar que, tal como nos ensaios realizados para o crómio, a percentagem de remoção de composto orgânico decresce à medida que a concentração inicial do mesmo aumenta. A remoção de fenol varia desde 99.5% até 93.4%, a remoção de clorofenol varia desde 99.3% até 61.6% e a remoção de *o*-cresol, varia desde 98.7% até 73.5%, para as gamas de concentração inicial de composto orgânico usadas.
- A modelação dos equilíbrios de sorção dos compostos orgânicos permite afirmar que a isotérmica que melhor se adapta aos dados experimentais

obtidos com o biofilme de *A. viscosus* para a remoção de fenol é o modelo de Sips, seguido pelos modelos de Redlich-Peterson e de Toth. Os outros modelos apresentam desvios, em alguns casos significativos. Para o clorofenol, e usando o mesmo biofilme, o melhor ajuste verificou-se com o modelo de Freundlich, enquanto o melhor ajuste obtido para o *o*-cresol foi com o modelo de Sips.

- Os ensaios em sistema aberto mostram que a performance de bioadsorção aumentou significativamente com o aumento da concentração inicial de composto orgânico. O valor de uptake do fenol e do clorofenol cresce, de maneira geral, na presença de Cr (VI). Para o *o*-cresol, o valor de uptake aumenta na presença de crómio apenas para a concentração de composto orgânico mais baixa (10 mg/l).
- Os valores máximos de uptake obtidos para a remoção dos compostos orgânicos pelo biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado em carvão activado granular foram de 5.52 mg/g para o fenol, 5.67 mg/g para o clorofenol e 13.99 mg/g para o *o*-cresol, para as soluções de um só soluto e de 9.94 mg/g para o fenol, 9.70 mg/g para o clorofenol e de 11.30 mg/g para o *o*-cresol, para as soluções constituídas pelo composto orgânico na presença de crómio.
- Após 15 h de ensaio experimental, a afinidade entre o composto orgânico e o biofilme, em termos de percentagem de remoção, segue a seguinte ordem: fenol > clorofenol > *o*-cresol. A percentagem de remoção situa-se nos 97, 93 e 87%, respectivamente para o fenol, clorofenol e *o*-cresol, para a concentração inicial de 10 mg/l (soluções simples) e após 15 h de ensaio. Estes valores decrescem na presença de Cr (VI), provavelmente porque os compostos orgânicos entram em competição com o ião metálico pelos mesmos sítios activos e pela diminuição do número de sítios activos disponíveis.
- Os valores máximos de uptake de Cr (VI) obtidos pelo biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado em carvão activado granular foram de 5.27 mg/g, para a solução apenas com crómio e para a mais alta concentração de crómio testada (100 mg/l) e 5.44 mg/g na presença de fenol com uma concentração inicial de 100 mg/l, 5.83 mg/g na presença de clorofenol com uma concentração inicial de 100 mg/l e 5.62 mg/g na presença de *o*-cresol com uma concentração inicial de 50 mg/l, para as soluções mistas crómio-composto orgânico.

- A remoção de crómio para os ensaios realizados na presença de compostos orgânicos é, de um modo geral, significativamente mais baixa que a obtida com as soluções de crómio apenas. A percentagem de remoção situa-se nos 35%, após 15 h de ensaio experimental, para a solução de crómio com concentração inicial de 10 mg/l (e sem adição de composto orgânico), e um máximo de 23.1%, para a combinação 100 mg/l de fenol com 10 mg/l de Cr (VI). Para maiores concentrações de crómio a percentagem final de remoção decresce. Uma possível explicação é que o ião cromato (CrO_4^{2-}) com o seu efeito tóxico e grande potencial oxidativo pode inibir a actividade biológica do biofilme.
- Em relação à modelação de sistemas abertos pelas equações de Adams Bohart e Wolborska, conclui-se que para os compostos orgânicos em solução simples, o modelo ajusta-se devidamente aos dados experimentais, para todas as concentrações iniciais, para o fenol e *o*-cresol. Para o clorofenol e para a concentração de entrada de 100 mg/l, as discrepâncias verificadas entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo são altas. Para as soluções de composto orgânico na presença de crómio (60 mg/l), verifica-se igualmente que o modelo ajusta relativamente bem, para todas as concentrações iniciais, para o fenol e *o*-cresol. Para o fenol, encontraram-se divergências significativas para a concentração de 10 mg/l. As diferenças verificadas para alguns dos ajustes podem resultar do facto de existir competição, não contabilizada pelo modelo, entre os compostos orgânicos e o metal e/ou pela actividade metabólica do microrganismo também não contabilizada pelo modelo.
- Ainda em relação à modelação em sistema aberto, e para os ensaios realizados com os compostos orgânicos com ou sem crómio, verifica-se que o valor da concentração de saturação (N_0) aumentou com o aumento da concentração de entrada, como esperado, para todos os compostos orgânicos usados e para o metal, tanto em soluções de um só soluto como em soluções binárias. Apenas se verificou uma única excepção: o valor de N_0 obtido para a concentração de crómio de 100 mg/l, nas soluções de um só componente, sofreu uma ligeira diminuição. O valor β_a mantém-se na mesma ordem de grandeza, fruto da constância de caudal entre os ensaios.

- Na modelação de sistemas abertos com a equação de Yoon e Nelson, o valor da constante cinética (k_{YN}) é da mesma ordem de grandeza para as soluções dos diferentes poluentes, dentro do mesmo tipo de ensaio e o valor de τ diminui com o aumento da concentração de entrada, em quase todos os ensaios. Este era um resultado esperado pois quanto maior a concentração de entrada, menor o tempo que demora a saturar a coluna. Pode concluir-se também que as curvas previstas pelo modelo de Yoon e Nelson estão muito próximas das curvas de breakthrough experimentais para todas as concentrações de entrada testadas, soluções monocomponente e soluções crómio+o-cresol. Para o fenol, o modelo ajusta muito bem aos ensaios realizados com este composto individual, mas apresenta grandes discrepâncias quando em presença de crómio para a concentração de entrada de 10 mg/l. As grandes discrepâncias verificam-se também para o clorofenol na presença de crómio, para a mesma concentração. Para os ensaios com o crómio, é de salientar que o modelo ajusta os dados experimentais devidamente e para todas as concentrações apenas quando na presença de o-cresol. Quando em solução simples apresenta discrepâncias para a concentração de 60 mg/l, quando na presença de clorofenol ajusta apenas para a concentração de entrada de 60 mg/l e quando na presença de fenol ajusta devidamente para as concentrações de 10 e 60 mg/l.
- A bactéria que produz maior quantidade de polímeros totais (*Arthrobacter viscosus*) foi a seleccionada para os ensaios levados a cabo com um reactor piloto. O biofilme de *A. viscosus* suportado em GAC foi testado para duas concentrações iniciais de crómio. O ensaio com a solução de concentração inicial de 10 mg/l foi efectuado durante 226 dias (cerca de 7.5 meses) e o ensaio realizado com a concentração inicial de 100 mg/l durou 104 dias (aproximadamente 3.5 meses). O volume de solução de crómio tratado foi de 8140 litros para o ensaio realizado a 10 mg/l e de 3732 litros para o ensaio realizado a 100 mg/l. Em termos de percentagem de remoção é de salientar que na experiência realizada com a solução de concentração inicial de 10 mg/l se obteve uma remoção de 100 % durante os primeiros 26 dias de ensaio experimental. Ao 27º dia a percentagem de remoção começou a descer ligeiramente, situando-se nos 32 % quando se deu por terminado este ensaio, ao fim de 226 dias. Para o reactor a funcionar com uma concentração de entrada de 100 mg/l, obteve-se 100 % de remoção durante os primeiros 6 dias

de ensaio experimental. Quando o ensaio experimental foi interrompido, 104 dias depois de iniciado, a taxa de remoção situava-se nos 38%.

- A modelação efectuada aos ensaios realizados em sistema aberto, para o reactor piloto permite verificar que estes são ajustados relativamente bem, tanto pelos modelos de Adams-Bohart e Wolborska como pelo de Yonn e Nelson.

5.2- Sugestões para trabalho futuro

O trabalho apresentado nesta tese insere-se nos projectos nos quais a candidata tem estado envolvida e que visam a recuperação e reutilização de metais pesados (PRAXIS/P/EQU/12017/98), a recuperação catalítica de biossorbentes suportados em zeólitos (POCTI/44840/QUI/2002) e a bioremediação de solos contaminados com metais pesados (POCTI/CTA/44449/2002).

No decorrer do trabalho experimental foram feitas opções que determinaram um rumo a seguir, outras opções poderiam ter sido tomadas e certamente outros resultados seriam encontrados e novas perspectivas se abririam. Assim como esta dissertação não representa um fim do projecto, mas antes apenas uma parte do mesmo, são feitas algumas sugestões para trabalho a desenvolver que visam não só complementar o trabalho realizado como abrir novos percursos de investigação.

Assim, relativamente aos estudos efectuados com o reactor piloto, teria interesse a realização dum ensaio controlo, sem a presença de microrganismo, para comparar a capacidade de remoção de crómio pelo carvão e a capacidade de remoção efectuada pelo biofilme, já que estudos prévios tinham já caracterizado a remoção de crómio pelo carvão em instalações laboratoriais. A avaliação da influência de outros iões é também um dos ensaios que ficam aqui propostos. Por último, sugere-se efectuar a implementação deste sistema numa pequena indústria, com o objectivo de comparar eficiências e custos entre este sistema e os sistemas vulgarmente utilizados.

Em relação à modelação sugere-se o desenvolvimento de modelos que tenham em linha de conta o biofilme, onde sejam consideradas as taxas específicas de crescimento para os microrganismos utilizados assim como o seu metabolismo.

Sugere-se também a aplicação destes biofilmes à remoção de solventes, um problema com bastante relevância no mundo industrial. A procura de materiais de suporte mais económicos que o carvão activado, como sejam por exemplo as argilas, deve ser um dos factores a ter em conta.

Por último, sugere-se um estudo para avaliar as potencialidades da aplicação do suporte impregnado com metal em reacções catalíticas.