



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

## **INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CROMO HEXAVALENTE NA REMOÇÃO DE CROMO EM BIORREATORES HÍBRIDOS SEQUENCIAIS**

F.A Lima<sup>1</sup>; G.M Alves<sup>2</sup>; C.A. Brandão<sup>3</sup>, M.M. de Resende<sup>4</sup>; V.L Cardoso<sup>4</sup>

<sup>(1)</sup> Bolsista de Iniciação Científica – PIBIC/Fapemig/UFU;

<sup>(2)</sup> Bolsista - PIBIT IT-CNPq

<sup>(3)</sup> Bolsista do programa de pós-graduação em Engenharia Química PPGEC/CNPQ;

<sup>(4)</sup> Docentes - FEQ/UFU

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Av João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Campus Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100 - e-mail: [mresende@feq.ufu.br](mailto:mresende@feq.ufu.br)

**RESUMO** - O presente trabalho tem por objetivo estudar a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total em um sistema de biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, utilizando cultura mista de micro-organismos, previamente adaptada ao cromo. Foram realizados dois ensaios cinéticos com meio sintético (afluente) contendo concentrações iniciais de Cr (VI) de 80 e 120 mg/L, usando o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) como fonte de cromo. Após cada ensaio, avaliou-se a remoção durante a regeneração do sistema, na qual foi utilizado o mesmo meio, porém sem cromo. A concentração de Cr (VI) foi determinada pelo método colorimétrico utilizando difenilcarbazida 3500-Cr D, conforme APHA (2005). A concentração de Cromo Total foi medida em Espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000 Shimadzu. Para a cinética com concentração de 80 mg/L de Cr (VI), os resultados mostraram que após 600 horas de operação não ocorreu a saturação dos biorreatores, obtendo-se 87% de remoção global de Cr (VI) e 62% de Cromo Total. Para a cinética de 120 mg/L, apenas o biorreator sem aeração atingiu a saturação, após 225 horas de operação. Nas regenerações, verificou-se que concentração de cromo na saída do sistema se tornou praticamente nula após 48 horas de operação.

**Palavras chave:** cultura mista, bioissorção, bioacumulação.

### **INTRODUÇÃO**

O cromo é encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 até +6,

mas somente os estados trivalente e hexavalente são suficientemente estáveis para ocorrerem no ambiente (DERMOU et al., 2007). O Cr (III), dentro de uma estreita faixa

de concentração, é uma espécie essencial para os mamíferos, atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas (MONTEIRO et al., 2002). Por sua vez, o Cr (VI) é conhecido por seus efeitos tóxicos nos seres humanos quando inalado, devido à suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas, além de ser uma substância acumulativa no organismo dos seres vivos (DERMOU et al., 2007).

Os mecanismos pelos quais os micro-organismos interagem com metais tóxicos, promovendo sua remoção e/ recuperação, são a bio sorção na superfície, a bioacumulação (intracelular ou extracelular/precipitação) e a redução biológica (GADD 1990; SRINATH et al, 2002).

A bio sorção é resultado da interação eletrostática e também da formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes nas biomassas, quando estas possuem afinidade química pelo metal. Modificações químicas que possuem a finalidade de introduzir grupos funcionais na estrutura desses adsorventes podem aumentar a capacidade de sorção (SANTOS et al, 2011).

O termo bioacumulação é definido como a captação de espécies metálicas através de processos que requerem atividade metabólica. . Neste processo o metal é captado por células vivas através de 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 com metabólitos da reação (RIZZO e LEITE, 2004).

Culturas bacterianas mistas podem promover a redução do Cr (VI) a Cr (III), sobre condições aeróbias e/ou anaeróbias. A redução de Cr (VI) por micro-organismos na presença de oxigênio ocorre, geralmente, em dois ou três passos, com o Cr (VI) sendo inicialmente reduzido para os estados intermediários Cr (V) e/ou Cr (IV) que são de curta duração, e a posterior redução para o Cr (III), que é termodinamicamente estável. Essa redução é geralmente, catalisada por enzimas solúveis (CHIRWA e WANG, 1997). Na ausência de oxigênio, o Cr (VI) pode servir comoceptor final de elétrons na cadeia respiratória de uma grande variedade de

doadores de elétrons, como carboidratos, proteínas, gorduras e hidrogênio (CHEUNG e GU, 2007).

Poucos estudos sobre o uso de biorreatores híbridos para remoção de metais são encontrados na literatura. A maior parte dos trabalhos se referem a remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes com características de esgoto doméstico (WOLFF, 2005; METCALFF e EDDY, 2003).

Os biorreatores híbridos são caracterizados por conter biomassa fixa e em suspensão em um mesmo volume reacional. Nesse tipo de sistema são utilizados materiais suportes de elevada superfície específica para o crescimento bacteriano, visando agregar as vantagens do sistema de lodo ativado (biomassa floculada) e do biofilme (biomassa fixa) (WOLFF, 2005).

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho do sistema de tratamento constituído por biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de cromo de um meio sintético, utilizando cultura mista de micro-organismos originária de lodo industrial, como inóculo. Foram determinadas as curvas cinéticas de saturação e regeneração dos leitos em relação às concentrações de Cr (VI) e Cromo Total.

## METODOLOGIA

### Preparação do inóculo

Foram utilizadas amostras obtidas do lodo de uma indústria de curtume localizada na cidade de Franca (SP). Para o crescimento dos micro-organismos, colocou-se 60 mL de lodo em 200 mL de meio de cultura contendo:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 g/L),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (0,2 mg/L),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (0,001 g/L),  $\text{CaCl}_2$  (0,001 g/L),  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (6,0 g/L),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0,5 g/L), extrato de levedura (0,5 g/L). Os erlenmeyers contendo o meio de cultura e os micro-organismos foram mantidos em *shaker* sob agitação, a temperatura de  $27 \pm 1^\circ\text{C}$ . O meio foi trocado ao fim do ciclo de 48 horas e por 90 dias realizaram-se cultivos sucessivos para o aumento da biomassa, procedendo-se na sequência à adaptação ao cromo, nas concentrações de 40 e 80 mg/L, utilizando dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) como fonte

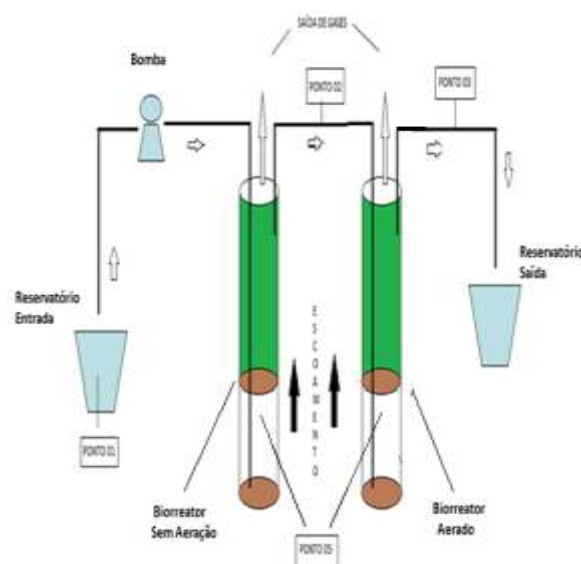
de cromo hexavalente. Após 60 dias do período de adaptação ao cromo, obteve-se 15 litros de biomassa para serem usados como inóculo. Esse volume foi imediatamente introduzido nos biorreatores, por bombeamento, e permaneceram dentro destes por 30 dias, com a alimentação do meio de cultura, sem cromo, feita por seringas, com o propósito de garantir a fixação dos micro-organismos ao material suporte para formação do biofilme. Nesse período, e durante os experimentos, utilizou-se aeração intermitente no segundo biorreator, devido à turbulência causada pelo fluxo de ar, o que dificulta a fixação dos micro-organismos no material suporte.

### Sistema Experimental Utilizado

O sistema utilizado, em escala piloto, foi composto por um biorreator híbrido sem aeração seguido por outro com aeração intermitente, ambos operando com fluxo ascendente, com diâmetro de 16,5 cm e altura de 60 cm, e volume total de 12,6 L cada. O material empregado para confecção dos biorreatores foram tubos de acrílico. Como material suporte, foram utilizadas partículas cilíndricas de polipropileno, com diâmetro de 3,5 mm (biorreator sem aeração), e anéis de silicone, com diâmetro de 11,20 mm (com aeração intermitente).

A Figura 1 descreve esquematicamente o sistema com os pontos de amostragem. O meio sintético (meio de cultura + cromo) foi bombeado diretamente do tanque de alimentação até o primeiro biorreator (sem aeração), a uma vazão de 4 mL/min – 0,25 L/h, em pH neutro, o que corresponde a um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 48 horas. Para o bombeamento do meio sintético, foi utilizada uma mangueira (diâmetro interno de 1,2 mm) acoplada à uma bomba peristáltica Watson Marlow, modelo 520S. Outra mangueira foi ligada ao topo deste biorreator para saída do efluente e posterior entrada no segundo biorreator (com aeração). No topo do biorreator aerado, uma mangueira foi ligada para a saída do efluente, assim como um dispositivo para fornecimento de ar

comprimido, quatro vezes ao dia, a uma vazão de 20 mL/min. Uma mangueira para saída dos gases gerados, e outra para a saída do ar alimentado, foram instaladas no topo do biorreator sem aeração e do biorreator aerado, respectivamente. As amostras foram coletadas em três pontos distintos, indicados na Figura 1: entrada (ponto 1) e saída do biorreator sem aeração (ponto 2) e saída do aerado (ponto 3).



**Figura 1 – Representação esquemática do sistema indicando os pontos de coleta.**

### Curvas cinéticas de saturação e regeneração dos leitos

Foram realizados dois ensaios cinéticos com o mesmo meio de cultura (afluente) contendo Cr (VI) nas concentrações iniciais de 80 mg/L e 120 mg/L, respectivamente. Tais valores foram escolhidos por estarem na faixa de concentração de Cr (VI) geralmente encontrada em efluentes de curtume. Em todos os ensaios buscou-se atingir o tempo de saturação dos biorreatores, isto é, quando a concentração de cromo na saída dos mesmos se torna igual à concentração na entrada do sistema. No intervalo entre os ensaios cinéticos foi feita a regeneração dos biorreatores, utilizando-se o mesmo meio de cultura, porém sem cromo.

As eficiências de remoção dos biorreatores foram calculadas pelas Equações 1 a 3:

$$\text{Eficiência Reator 1 (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C1 - Co)}{Co} \quad (1)$$

$$\text{Eficiência Reator 2 (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C2 - C1)}{C1} \quad (2)$$

$$\text{Eficiência Global (\%)} = \frac{1}{N} * \sum \frac{(C2 - Co)}{Co} \quad (3)$$

Onde:

C1 = Concentração de cromo na saída do biorreator sem aeração, em cada ponto experimental;

C2 = Concentração de cromo na saída do biorreator aerado, em cada ponto experimental;

Co = Concentração de cromo na entrada do sistema em cada ponto experimental;

N = número de pontos experimentais

## Métodos Analíticos

A concentração de Cr (VI) foi determinada pelo método colorimétrico utilizando difenilcarbazida 3500-Cr D, conforme APHA (2005). A concentração de Cromo Total foi medida em Espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000 Shimadzu. A análise dos Sólidos Voláteis em Suspensão (SSV) foi realizada pelo método dos sólidos fixos e voláteis inflamados a 550° C, descrito por APHA (2005).

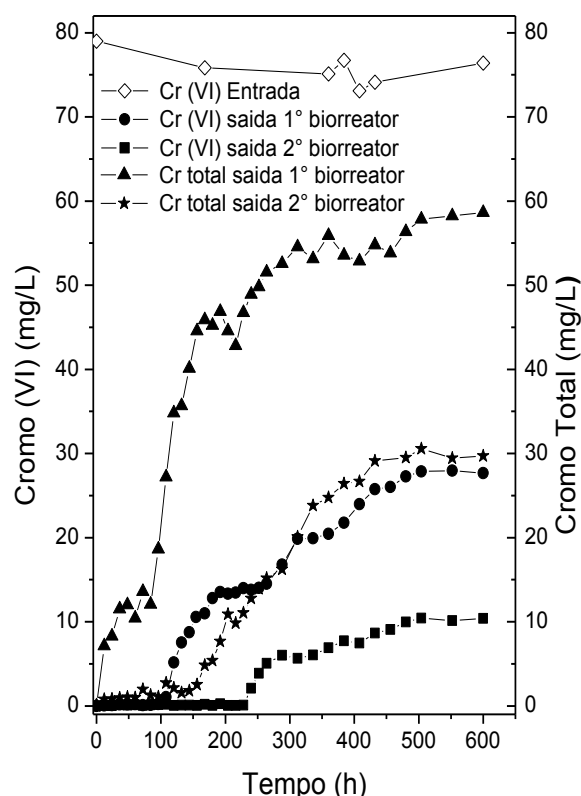
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Concentração inicial de 80 mg/L de Cr (VI)

A concentração inicial de biomassa no biorreator sem aeração foi de 3500 mg/L, enquanto que no biorreator aerado esta foi de 2500 mg/L de SSV. A concentração de SSV nos dois biorreatores diminuiu durante as 240 horas iniciais, chegando a 1140 mg/L no primeiro biorreator, e a 1500 mg/L no segundo biorreator, permanecendo, em média, próxima a estes valores até o final do experimento de saturação.

A Figura 2 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, em 600 horas de operação do sistema. A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 77 mg/L. Até 108 horas de experimento só houve presença significativa de Cr Total na

saída do biorreator sem aeração, em torno de 27 mg/L. A concentração de Cr (VI) na saída deste biorreator só começou a aumentar após 120 horas de operação. Já na saída do biorreator com aeração intermitente, a concentração de Cr Total começou a aumentar após 168 horas, e a de Cr (VI) após 264 horas, quando o 1° biorreator já tendia a estabilização em relação a concentração de Cr Total. Após 360 horas, a concentração de Cr Total na saída do biorreator sem aeração tornou-se constante, em torno de 56 mg/L, enquanto que a de Cr (VI) estabilizou-se por volta de 27 mg/L, após 432 horas de operação. A concentração de Cr (VI) na saída do 2° reator estabilizou-se em torno de 9 mg/L, em 432 horas de funcionamento, ao mesmo tempo em que ocorreu a estabilização da concentração de Cr Total, por volta de 30 mg/L. No entanto, constatou-se que após 600 horas os biorreatores não saturaram.

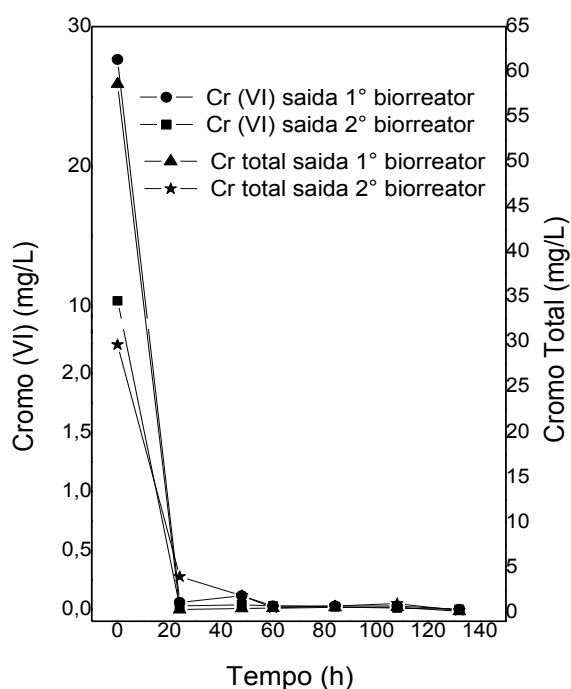


**Figura 2 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (80 mg/L).**

A eficiência global de remoção em 48 horas, o TDH adotado, foi de aproximadamente 100%, tanto para o Cr (VI)

quanto para o Cr total. Em 96 horas, o equivalente a dois TDH, o percentual de remoção global permaneceu praticamente o mesmo, mostrando que as concentrações de Cr (VI) e Cr Total, na saída do sistema, foram menores que 1 mg/L, até esse instante. A eficiência global de remoção, após a estabilização do sistema (em 432 horas, aproximadamente), foi de 87% para o Cr (VI) e 62% para o Cr Total.

A Figura 3 mostra a concentração de cromo em função do tempo durante regeneração.



**Figura 3 - Concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo na saída dos biorreatores durante a regeneração (80 mg/L de Cr (VI)).**

Após 24 horas de alimentação de meio de cultura sem cromo, os biorreatores passaram a liberar quantidades baixas de Cr (VI) e Cr Total (< 1 mg/L), se tornando praticamente nulas logo após 48 horas de operação. A concentração de biomassa aumentou, chegando a 2500 mg/L no primeiro biorreator e a 2600 mg/L no segundo, após o final da regeneração, em 132 horas.

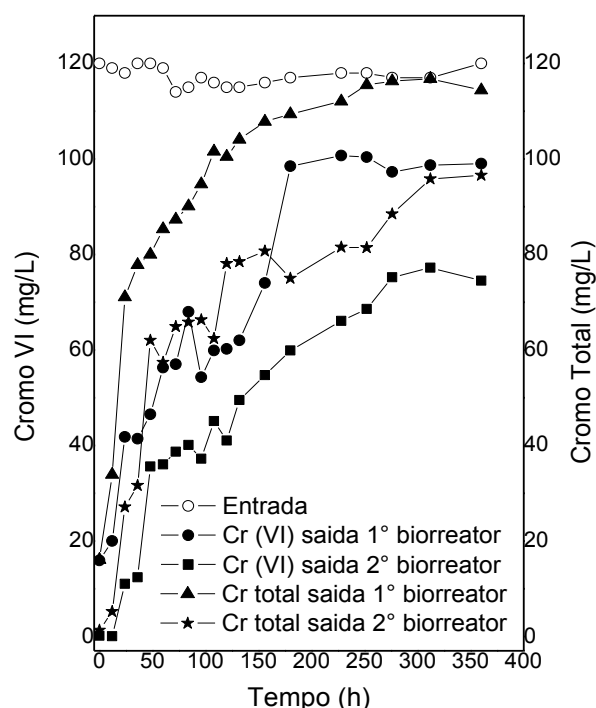
Utilizando um reator contínuo com biomassa em suspensão, sob condições aeróbias, Elangovan e Philip (2009) obtiveram 70-80% de eficiência de redução Cr (VI) em

48 horas de processo, para uma concentração inicial de 20 mg/L de cromo hexavalente adicionada ao meio. No entanto, a eficiência de redução foi reduzida para 20%, após 25 dias. A biomassa diminuiu nesse período, de uma concentração inicial de 2000 mg/L para 1100 mg/L de SSV. Dalcin (2009) obteve 70% de remoção de Cr (VI) de um afluente sintético contendo 90 mg/L de Cr (VI), em 30 horas de operação, utilizando um filtro biológico de fluxo contínuo com cultura mista de micro-organismos.

### Concentração inicial de 120 mg/L de Cr (VI)

A concentração de SSV, nos dois biorreatores, decresceu nas 48 horas iniciais do experimento, aumentando após esse instante e permanecendo praticamente estável, em 2150 mg/L no biorreator sem aeração e em 2560 mg/L no biorreator aerado. Tal fato sugere a ocorrência de alterações no metabolismo celular e na microbiota, visando uma nova adaptação às condições do reator.

A Figura 4 mostra a cinética de remoção de Cr (VI) e Cromo Total, em 360 horas, utilizando uma concentração de 120 mg/L.



**Figura 4 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a saturação (120 mg/L).**

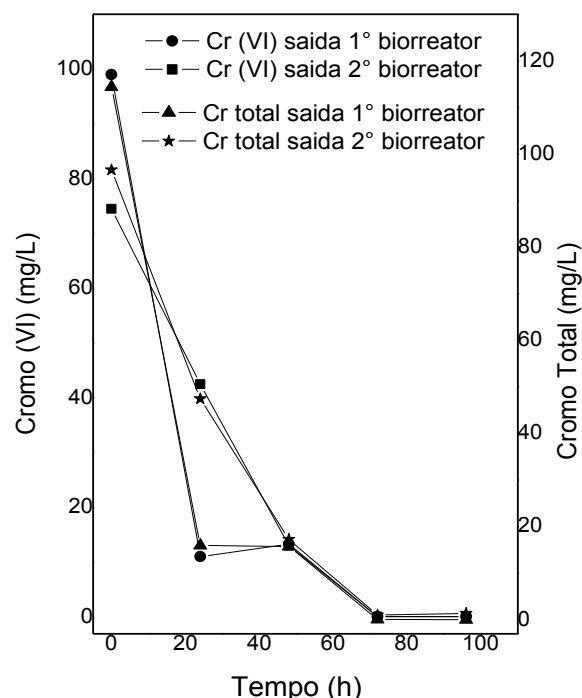
O biorreator sem aeração atingiu a saturação, em relação a concentração de Cromo Total, após 228 horas. A concentração média de Cr (VI) na entrada do sistema foi de 115 mg/L. Após 180 horas de operação, verificou-se que a concentração de Cr Total na saída do biorreator sem aeração chegou a um valor médio de 116 mg/L, indicando a saturação do mesmo. A concentração de Cr (VI) estabilizou a partir deste mesmo instante, em torno de 100 mg/L. O biorreator aerado não chegou a atingir a saturação, sendo que as concentrações de Cr (VI) e de Cr Total, na saída deste, estabilizaram-se em torno de 75 mg/L e 90 mg/L, respectivamente, após 312 horas. Esse fato mostra que os micro-organismos presentes no biorreator aerado continuaram a remover o cromo, mesmo recebendo uma maior carga do metal, devido à saturação do primeiro biorreator, mostrando uma vantagem de se trabalhar com os biorreatores em série.

Neste caso, a eficiência global de remoção no TDH (48 horas) foi de 70% para o Cr (VI) e de 48% para o Cr Total, valores inferiores aos encontrados na cinética de 80 mg/L de Cr (VI), na qual a remoção foi de aproximadamente 100% para o tempo em questão. Esse fato era esperado devido ao aumento da concentração de cromo hexavalente adicionada. A eficiência global de remoção, após a estabilização do sistema, foi de 37,5% para o Cr (VI) e 25% para o Cromo Total.

Na regeneração, os biorreatores só passaram a liberar baixas quantidades de Cr (VI) e Cr Total (< 1 mg/L), após 72 horas, três vezes o tempo necessário para a regeneração do sistema no experimento com 80 mg/L de Cr (VI). No entanto, a concentração de cromo remanescente no meio, neste caso, era maior. A concentração de SSV aumentou novamente, chegando a 2350 mg/L no biorreator sem aeração e a 2800 mg/L no biorreator aerado, ao término da regeneração. A Figura 5 mostra a regeneração dos leitos.

Leles (2010), utilizando um sistema constituído por um filtro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado, com cultura mista de mesma origem da utilizada neste trabalho, não verificou a saturação em nenhum dos reatores, durante 168 horas de operação, para a

concentração inicial de Cr (VI) de 120 mg/L. A remoção de Cr (VI) e Cr total obtida, após estabilização do sistema, foi de 100%, o que ocorreu após 142 horas.



**Figura 5 - Valores da concentração de Cr (VI) e Cromo Total em relação ao tempo para a saída dos biorreatores durante a regeneração (120 mg/L).**

## CONCLUSÃO

Foi verificado que o percentual de remoção de cromo diminuiu de um experimento para o outro. Os principais fatores que podem ter levado a isso são o aumento da concentração de Cr (VI) no meio afluente ao sistema e o processo de acumulação do metal pelos micro-organismos, o que leva à diminuição da capacidade de remoção. O fato de o sistema ter funcionado de forma contínua, sem reposição de células, fez com que a acumulação tenha sido mais acentuada a cada experimento. A acumulação pode ser intra ou extracelular e dependente do metabolismo (bioacumulação), ou independente deste, estando os íons metálicos depositados sobre a superfície celular tanto de células vivas quanto de mortas (biossorção). Com o decorrer do tempo, a grande quantidade de cromo

depositada sobre as células (biossorvida) passa a produzir problemas difusionais graves no leito, impedindo que o Cr (VI) seja biossorvido, reduzindo o percentual de remoção.

Dessa forma, o cromo removido do meio sintético encontra-se dentro dos biorreatores, podendo estar biossorvido (provavelmente complexado) na membrana celular e no material suporte (biofilme), assim como em alguns produtos intermediários gerados no processo; bioacumulado no interior ou no exterior de células vivas, ou, ainda, precipitado no fundo dos biorreatores.

## REFERÊNCIAS

- APHA, Standard Methods for the examination of water & wastewater (2005), 3500-Cr B. Colorimetric Method., Washington, D.C, p.3-66, 2005.
- CHEUNG, K.H., GU JI-DONG (2007), Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration e Biodegradation* 59.
- CHIRWA, E.M.N., WANG, Y (1997) Hexavalent chromium reduction by *Bacillus sp.* in a packed bed bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 31, p.1446–1451.
- DALCIN, M, G (2009), Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 98 pag.
- DERMOU, E.,VELISSARIOU, A., XENOS, D., VAYENAS, D.V (2007), Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types. *Desalination* 211, p.156–163.
- ELANGO VAN, R., PHILIP, L., CHANDRARAL, K (2008), Hexavalent Chromium Reduction by Free and Immobilized Cell-free Extract of *Arthrobacter rhombi-RE*. *Biochem Biotechnol.*
- GADD, G.M (1990), Fungi and Yeast for Metal Accumulation in Microbial Mineral Recovery. *Environmental Biotechnology*, H.L. Lehrlich, C.L. Bierley, Eds., McGraw Hill, p. 249-275.
- LELES, D, M, A (2010), Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 102 pag.
- METCALF, EDDY (2003), Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse. New York: McGraw-Hill, 1334 pag.
- MONTEIRO, M, I, C., FRAGA, I, C, S., Y, DE OLIVEIRA, A, V., N, M, M., RIBEIRO, S, H (2002), Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotometric methods. *Talanta* 58, p.629-633.
- RIZZO, A, C, L., LEITE, S, G (2004), 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.
- SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C (2011), Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air, and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 216, n. 1/4, p. 351-359.
- SRINATH, T., VERMA, T., RAMTEKE, P, W, GARG, S.K (2002), Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 48, p.427–435.
- WOLFF, D, B (2005), Remoção Biológica de carbono e nitrogênio de esgoto urbano em reatores híbridos utilizando dois materiais suporte flotantes. Tese de Doutorado, Pós graduação em engenharia ambiental, UFSC, Florianópolis. 218 pag.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Fapemig, Projeto TEC - APQ-00920-11 pelo apoio financeiro.