

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**UTILIZAÇÃO DA BIOSSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CROMO DE  
EFLUENTES DE CURTUMES**

**RICARDO ALFAYA SARAVIA**

**Engenheiro Químico, UFSM, 1990.**

**Orientadora: Prfa. Dra. Célia Regina Granhen Tavares**

**Profa. Adjunto 4, UEM**

**Dissertação de Mestrado submetida à  
Fundação Universidade Estadual de  
Maringá, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química, Área de  
Desenvolvimento de Processos**

**Maringá - PR - Brasil**

**1997**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

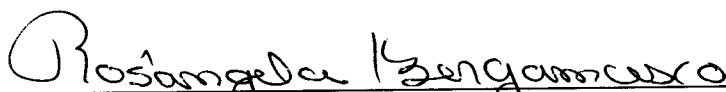
Está é a versão da Dissertação de Mestrado submetida por Ricardo Alfaya Saravia, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química, na data de 11 de julho de 1997.

**COMISSÃO JULGADORA**



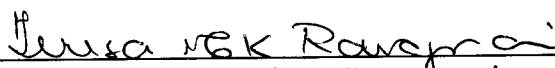
---

Célia Regina Granhen Tavares  
Orientadora



---

Rosângela Bergamasco  
Membro



---

Tereza Kakuta Ravagnani  
Membro

Resumo da dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá - UEM, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências ( M.Sc. ).

## UTILIZAÇÃO DA BIOSSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES DE CURTUMES

RICARDO ALFAYA SARAVIA

Julho, 1997.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares

Departamento: Engenharia Química

Este trabalho teve por objetivo investigar a viabilidade da utilização do fenômeno da bioissorção, na remoção de cromo de efluentes de curtumes .

Para tanto, foi necessário o levantamento de um banco de dados a respeito do comportamento do bioissorvente escolhido, a macroalga marinha *Sargassum sp.* , com relação ao efluente de banho de curtimento.

Os experimentos foram realizados em duas fases: experimentos em batelada, que se dividiram em duas etapas, e experimentos em contínuo.

A primeira etapa dos experimentos em batelada consistiu na imersão de diferentes quantidades de biomassa em diferentes quantidades de efluente, com concentrações de cromo variáveis. Esta etapa permitiu constatar que a remoção metálica no equilíbrio, aumenta com o aumento da concentração inicial de metal em solução; e que para uma determinada concentração inicial de metal, a remoção

metálica no equilíbrio aumenta com o aumento da relação ( quantidade de efluente / quantidade de biomassa ). Também constatou-se que a biomassa libera cálcio ao longo do processo de bioissorção; e que a lavagem prévia da biomassa praticamente não interfere na capacidade de remoção metálica da mesma, no equilíbrio.

A segunda etapa dos experimentos em batelada consistiu na imersão de iguais quantidades de biomassa em iguais quantidades de efluente, com diferentes concentrações iniciais de cromo. As curvas de remoção de cromo, assim obtidas, proporcionaram a construção de uma isoterma que devido a sua ótima adequação ao modelo de Langmuir, sugeriu que a remoção de cromo pela biomassa se dá em uma monocamada superficial. Uma abordagem matemática dos dados fornecidos pelas curvas de remoção, forneceu um valor para o limite de remoção de cromo pela biomassa, muito próximo ao valor limite fornecido pela Isoterma de Langmuir, atestando assim a representatividade dos dados obtidos nos experimentos.

Os experimentos em contínuo consistiram na injeção de efluente, em fluxo ascendente, em três colunas ligadas em série e recheadas com biomassa. As colunas foram feitas de acrílico, e mediam 40 cm de altura e 5,2 cm de diâmetro. Este processo foi testado tanto como tratamento primário quanto como tratamento de polimento.

O tratamento de 4500 mL de efluente com concentração inicial de 874 mg Cr / L , em colunas contendo 30 g de biomassa, proporcionou uma redução de 81 % na concentração de cromo. Enquanto o tratamento de 3000 mL de efluente com concentração inicial de 3335 mg Cr / L , em colunas contendo 30 g de biomassa, proporcionou uma redução de 66 % na concentração de cromo.

Uma tentativa de precipitação de prováveis inibidores da bioissorção de cromo mostrou-se ineficiente, e sugeriu poucas probabilidades de sucesso para esse procedimento.

A utilização da bioissorção como tratamento de polimento, após a precipitação da maior parte do cromo presente no efluente, mostrou-se muito eficiente. O

tratamento de 3500 mL de efluente com concentração de 4 mg Cr / L , em colunas contendo 40 g de biomassa, proporcionou uma redução de 100 % na concentração de cromo, já na primeira coluna. Enquanto o tratamento de 3600 mL de de efluente com concentração de 8 mg Cr / L , em colunas contendo 40 g de biomassa, proporcionou uma redução de 100 % na concentração de cromo, já na primeira coluna.

Uma abordagem matemática, dos dados obtidos nos experimentos em contínuo, proporcionou o cálculo aproximado da quantidade de metal acumulada em cada coluna, ao longo dos experimentos.

A pesquisa foi interrompida na fase de desenvolvimento de um processo de regeneração da biomassa. No entanto, os experimentos realizados até então sugeriram que a regeneração pode ser feita com soluções fracas de ácido sulfúrico, em batelada, provavelmente durante 48 horas.

Abstract of Thesis presented to UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - UEM as part of the necessary requirements for the acquisition of the Master of Science degree ( M. Sc. ).

## USE OF BIOSORPTION IN REMOVAL OF CHROMIUM FROM TANNING WASTEWATERS

Ricardo Alfaya Saravia

July, 1997.

Thesis Supervisor: Célia Regina Granhen Tavares

Department: Chemical Engineering

The propose of this work was to research the feasibility of the use of the biosorption phenomenon in the removing of chromium from tanning wastewaters.

For this, was need to get data as regards the behaviour of the chosen biosorbent, the marine algae *Sargassum sp.* , with reference to tanning wastewaters.

The experiments were realized in two stages: batch experiments, also dividied in two stages, and continuous experiments.

The first stage of the batch experiments consisted of the imersion of differents amounts of biomass on differents amounts of tanning wastewater, with differents chromium inicial concentrations. This stage allowed to verify that the removing of metals increases with the increase of the inicial concentration of metal on solution; and that for a certain inical concentration of metal in solution, the metallic removing increases with the increase of the ratio ( wastewater amount / biomass amount ). Also

was verified the biomass releases calcium during the biosorption; and that previous washing of the biomass does not interfere in the metallic removing capability of the biomass, in the equilibrium.

The second stage of the batch experiments consisted of the immersion of equal amounts of biomass on different amounts of wastewater with different chromium initial concentrations. The so obtained data provided the building of an isotherm, which due to its great fitness to the Langmuir model, suggested the chromium removing by the biomass occurs as a monomolecular layer at the surface of the biomass. The mathematical handling of the experimental data provided a limit value for the chromium removing by the biomass, very near that provided by the Langmuir Isotherm, so certifying the representability of the obtained data.

The continuous experiments consisted of the injection of tanning wastewater, in rising flow, through three serial columns filled with biomass. The columns measured 40,00 cm high and 5,2 cm internal diameter, and were made of acrylic. The process was tested as primary treatment, as well as polishing treatment.

The primary treatment of 4500 mL of tanning wastewater with initial concentration of 874 mg Cr / L in columns containing 30 g of biomass, provided a reduction of 81 % in the chromium concentration. While the treatment of 3000 mL of tanning wastewater with initial concentration of 3335 mg Cr / L in columns containing 30 g of biomass, provided a reduction of 66 % in the chromium concentration.

An attempt to precipitate likely inhibitors of biosorption of chromium, showed ineffective and suggested a few probabilities of success for this procedure.

The use of biosorption as polishing treatment, after precipitating most of chromium, showed very effective. The application of this procedure for to treat 3500 mL of tanning wastewater with initial concentration 4 mg Cr / L, in columns

containing 40 g of biomass, provided a reduction of 100 % in the chromium concentration.

The mathematical handling of the data obtained, provided a approximation of chromium amount retained in each column.

This research has been interrupt during the development stage of a recovery process for the biomass saturated with chromium. However, the realized experiments suggest the regeneration can be done with weak solutions of sulfuric acid, in batch, likely for 48 hours.



## ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - O Mercado de Peles no Brasil	5
2.2 - O Processo de Industrialização do Couro	8
2.3 - Problemas Causados por Efluentes da Indústria do Couro	12
2.4 - Processos de Tratamento de Efluentes de Curtumes	13
2.5 - Biossorção	18
2.6 - Biossorventes	25
2.7 - Algas como Biossorventes	27
2.8 - Posicionamento da Pesquisa	30
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 - O Efluente	34
3.2 - As Macroalgas	35
3.3 - A Instalação Experimental	36
3.4 - Metodologia Analítica	37
3.5 - Experimentos em Batelada	38
3.6 - Experimentos em Contínuo	39

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 - Experimentos em Batelada	41
4.2 - Obtenção da Isotherma de Langmuir	57
4.3 - O Limite de Remoção de Cromo em Função da Concentração Inicial	63
4.4 - Experimentos em Contínuo	65
4.5 - Quantidade de Metal Acumulada pela Biomassa em Experimentos em Contínuo	102
5 - CONCLUSÕES	111
6 - SUGESTÕES	113
7 - BIBLIOGRAFIA	115
8 - ANEXOS	120
8.1 - Os Dados Experimentais	120
8.2 - Legislação Ambiental	143

## 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os efluentes de curtumes têm como principais características:

- Elevados teores de cromo (  $\text{Cr}^{+3}$  ), potencialmente tóxico.
- Elevados teores de cal e sulfetos livres.
- Elevados teores de sais.
- Elevados teores de matéria orgânica.
- Dureza dos banhos de lavagem.

Evidentemente, as características citadas conferem aos efluentes da indústria do couro, um caráter extremamente nocivo ao meio ambiente, caso não haja tratamento adequado.

Entretanto, o problema de mais complicada solução técnica, é o causado pela presença de cromo (  $\text{Cr}^{+3}$  ), pois este, devido a seus efeitos mutagênicos, impede o aproveitamento de resíduos de processos de tratamento, para a fabricação de adubo ou ração para alimentação animal.

Embora haja profissionais ligados à indústria do couro, que argumentem que todo o cromo utilizado no processo de curtimento é  $\text{Cr}^{+3}$ , enquanto o tipo de cromo tóxico seria o  $\text{Cr}^{+6}$ ... o fato é que, porque o  $\text{Cr}^{+3}$  é menos reativo e lixiviável que o  $\text{Cr}^{+6}$ , isso não significa que não seja tóxico. Além disso, esses dois tipos de cromo,  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ , formam na natureza um ciclo relativamente complexo, onde o  $\text{Cr}^{+3}$  é oxidado, por sais de manganês, a  $\text{Cr}^{+6}$ . Considerando-se então, que a maioria dos

processos de tratamento para a eliminação de sulfetos de efluentes de curtumes utilizam sais de manganês, é irrefutável a gravidade do problema.

As etapas do tratamento de efluentes de curtumes são as seguintes:

Tratamento primário:

- Processos físicos: gradeamento, remoção de gorduras, sedimentação de sólidos grosseiros, etc.

- Processos químicos e físico-químicos: precipitação, oxidação, recuperação de reagentes, coagulação, floculação, etc.

Tratamento secundário:

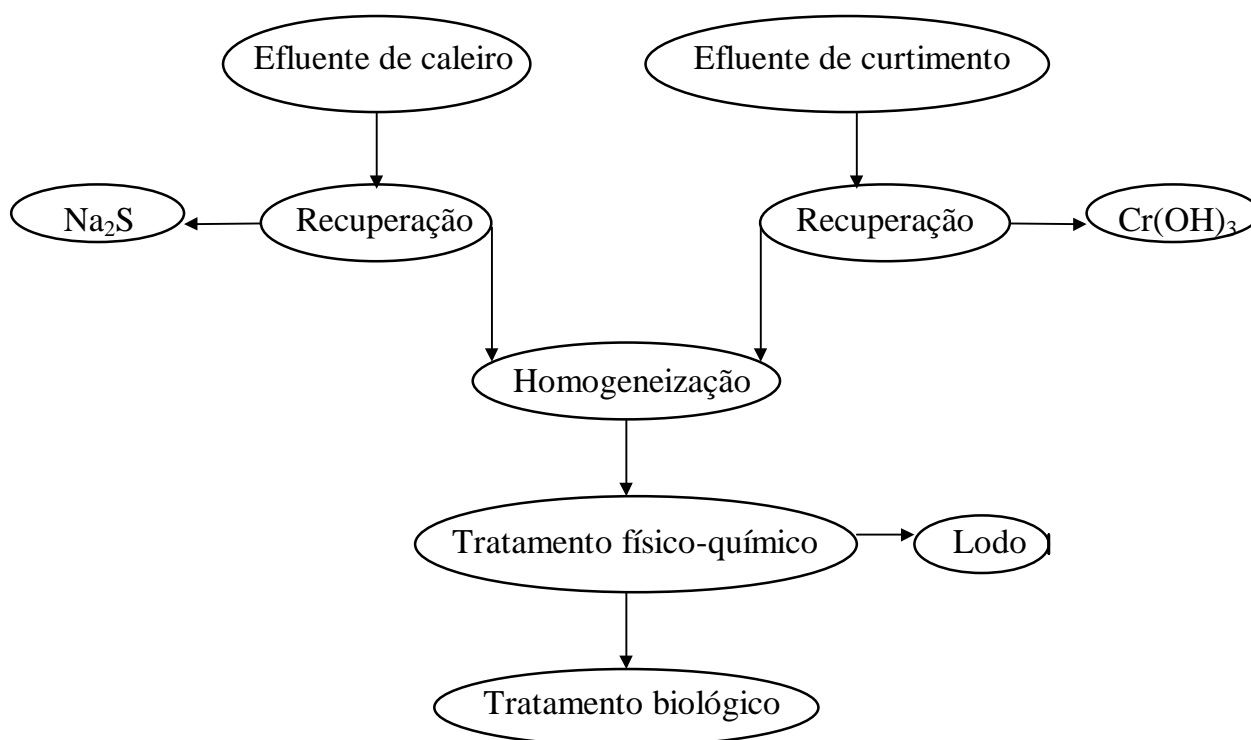
- Processos biológicos: lagoas de estabilização, lodos ativados, ou leitos percoladores.

Tratamento terciário:

- Processos de polimento: lagoas de polimento, filtração ( brita, areia, e carvão ativado ), resinas de troca iônica, osmose reversa ou ultrafiltração, eletrodialise, e lagoas de maturação.

A recuperação de reagentes não é praticada pela maioria dos curtumes brasileiros, e os processos de tratamento terciário têm-se mostrado, ou economicamente inviáveis, ou de difícil aplicação técnica.

O esquema a seguir representa, muito resumidamente, o mais eficiente tratamento de efluentes de curtumes praticado na atualidade:



Pode-se observar que o tratamento físico-químico produz lodo. Esse lodo, rico em matéria orgânica e nutrientes minerais, não pode ser aproveitado para a fabricação de adubos e rações para animais, devido à presença de cromo.

Da mesma forma, se o processo de tratamento secundário utilizado for o processo de lodos ativados, serão produzidas grandes quantidades de lodo, que novamente não poderá ser utilizado, devido à presença do cromo, que não pôde ser totalmente removido pelo tratamento físico-químico.

Em vista do exposto, resolveu-se buscar na natureza algum fenômeno que pudesse ser aplicado em um processo simples, eficiente, e barato, para resolver ou minimizar os problemas causados pelo cromo. E o fenômeno natural escolhido foi a biossorção, ou mais exatamente a retenção espontânea de metais em biomassa ( neste caso constituída por macroalgas ).

Por outro lado, dando-se uma utilização a essa biomassa, estar-se-ia evitando o problema criado pela decomposição de grandes quantidades de biomassa, trazidas pelas marés, nas praias.

O fato de algas terem afinidade por cátions metálicos, que resulta na remoção dos mesmos das suas adjacências, não é novidade. Contudo, somente a partir da década de 80, devido ao aumento das preocupações ambientais, e conseqüente aumento do rigor das legislações ambientais, o fenômeno passou a ser visto como potencialmente aplicável na remoção de metais de águas residuárias industriais. Houve então, um direcionamento de atenções no sentido de aprofundar-se o conhecimento sobre o fenômeno, e desenvolver-se uma tecnologia de utilização de biomassa morta, de algas, como bioissorvente de metais em águas residuárias industriais.

Embora a bioissorção não seja ainda um fenômeno completamente entendido, já se dispõe de importantes informações a seu respeito. Sabe-se que a capacidade de realizar a bioissorção, da biomassa morta, se deve à conservação dos sítios ativos intactos, quando a secagem é feita adequadamente. Alguns desses sítios já foram constatados, e outros têm sido propostos. Além disso, já se conhece a ação de alguns íons, como inibidores ou estimuladores no fenômeno da bioissorção.

Em alguns países, a bioissorção de metais em biomassa algal já está sendo aplicada no tratamento de águas residuárias industriais, tendo sido desenvolvida tecnologia de obtenção de grânulos de biomassa seca, para utilização como recheio de colunas de bioissorção, para remoção contínua de metais.

Em vista do exposto, esta pesquisa teve como objetivo desenvolver, em escala de laboratório, um processo que possibilitasse a utilização de macroalgas na remoção de cromo de efluentes de curtumes. Para tanto, foi investigado o comportamento da biomassa em relação ao efluente de banhos de curtimento, bem como em relação ao efluente de operações de reciclagem de cromo.

## **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 - O Mercado de Peles no Brasil

Em todo o Brasil existiam, no início da década atual, mais de 500 indústrias de beneficiamento de couro ( Hoinacki, 1989 ).

A indústria curtidora tem se desenvolvido satisfatoriamente, no entanto o mesmo não pode ser dito da matéria-prima pele, cujos cuidados, ainda nos dias atuais, são insuficientes.

Muitas são as causas desse problema. Entre elas destacam-se os defeitos produzidos por infestações parasitárias ( bernes, bicheiras, e carrapatos ), enfermidades, maus tratos sofridos pelos animais, transporte em condições precárias, e conservação inadequada.

Esses problemas têm como consequência a diminuição da qualidade do couro brasileiro, em comparação com o couro produzido em outros países.

A industrialização de peles no Brasil, de acordo com Hoinacki *et al.* ( 1994 ), tem a distribuição apresentada na tabela a seguir :

Tabela 2.1 : Produção de Couros no Brasil.

<b>Tipo de Pele</b>	<b>Produção Anual</b> ( unidades )
Bovina	28 milhões
Caprina	6 milhões
Suína	2,3 milhões
Ovina	1,3 milhão
Eqüina	0,5 milhão

O consumo de couro bovino no Brasil, de acordo com Hoinacki *et al.* ( 1994 ), apresenta o seguinte perfil:

Tabela 2.2 : A Evolução do Consumo de Couro Bovino no Brasil.

<b>Consumo Anual</b>	<b>1987</b>	<b>1988</b>	<b>1989</b>	<b>1990</b>
	( milhões de peles )			
Importações	3,9	2,5	3,5	3,0
Exportações Diretas	3,5	6,5	5,2	4,0
Consumo Exportações de Calçados	6,0	7,0	7,0	8,0
Consumo Mercado Interno	10,5	9,0	11,3	13,0

A tabela a seguir apresenta a demanda mundial de couro, em milhões de pés quadrados ( Hoinacki *et al.* 1994 ).



Tabela 2.3 : Perfil do Consumo Mundial de Couro.

<b>Manufatura</b>	<b>1985</b>	<b>1986</b>	<b>1987</b>	<b>1988</b>
Calçados	9281	9212	9441	9801
Vestuário	1617	1604	1868	1900
Estofamentos	458	557	695	812
Couro Pesado	1344	1368	1384	1367
Luvras de Adorno	116	130	136	145
Luvras de Trabalho	106	102	85	80
Forros	77	66	59	57
Outros	743	772	890	980
<b>Total</b>	<b>13742</b>	<b>13811</b>	<b>14558</b>	<b>15142</b>

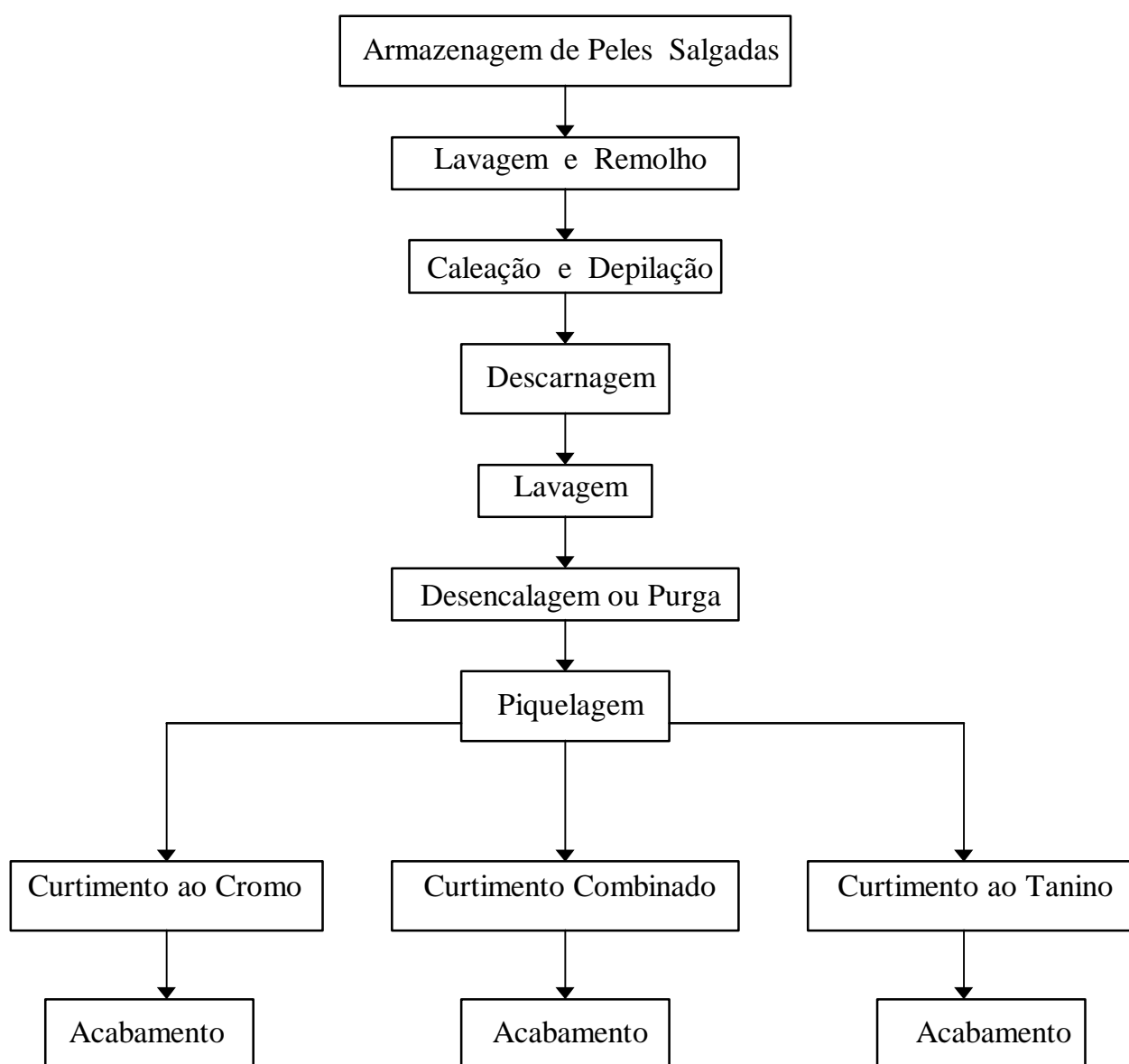
De acordo com o exposto, estimativas indicam que o consumo de couro no mundo continuará a aumentar, no entanto a indústria do couro no Brasil tem perdido rentabilidade nos últimos anos, principalmente devido à concorrência de plásticos e tecidos, de custo mais baixo.

Sendo assim, muitas vezes os custos do tratamento de efluentes, de acordo com o rigor da legislação ambiental, não podem ser suportados por curtumes de pequeno e médio portes.

Esse contexto torna necessária a pesquisa de novos métodos de tratamento de efluentes de curtumes.

## 2.2 - O Processo de Industrialização do Couro

O processo de industrialização de couros pode ser resumido pelo esquema a seguir :



Descrição do Processo ( Braile e Cavalcanti, 1979 ; Claas e Maia, 1994 ) :

Preparação: a preparação da pele inicia-se logo após à esfola. As peles são lavadas e imersas em salmoura forte ( 23 - 24° Bé ), por até 24 horas.

A etapa seguinte da preparação, consiste no empilhamento das peles, intercaladas por camadas de sal, provocando a desidratação parcial da pele, e a eliminação de parte das proteínas solúveis.

Lavagem: é realizada em tonéis de água fria, e tem a finalidade de remover sangue, sal livre e sujeira. Os despejos desta operação são altamente putrescíveis.

Remolho: realizado geralmente em tambores giratórios, em pH 7-8. Nesta operação a pele absorve cerca de 65% da água que continha em vida. A duração do remolho pode ser de até quarenta e oito horas, dependendo do tipo de conservação.

Caleação e Depilação: promove a retirada dos pêlos e da epiderme, provoca o inchamento da pele, preparando as fibras colágenas e elásticas para serem curtidas, e também saponifica as gorduras. Consiste num banho, de dezoito a vinte horas, com agitação periódica em solução contendo água, sulfeto de sódio, e cal hidratada.

Descarnagem: consiste na remoção de tecido adiposo e pelancas aderentes à face interna do couro. Esta operação permite a penetração mais fácil e eficiente dos curtentes. O sebo é o subproduto de maior valor, sendo utilizado na fabricação de sabão e velas. A pelanca é utilizada na fabricação de cola e gelatina.

Divisão do Couro: consiste em dividir em duas partes o couro inchado e depilado. A parte que estava em contato com a carne é chamada de raspa e a parte que continha os pêlos denomina-se vaqueta ou flor.

Na fabricação de solas usa-se a espessura integral da pele, portanto esta operação não é realizada.

Purga: é a preparação da pele para o curtimento, propriamente dito. Consiste em:

Uma primeira lavagem em água limpa , por trinta minutos a uma hora, para remoção da alcalinidade.

Uma segunda lavagem em solução aquosa de sais de amônia e enzimas pancreáticas, para baixar o pH, digerir e soltar matéria epidérmica, restos das raízes dos pêlos e produtos da decomposição de proteínas. Nesta lavagem, a pele é mergulhada e agitada durante uma a seis horas.

A purga geralmente é feita em tambores rotativos.

Piquelagem: operação realizada somente no caso de curtimento ao cromo, consiste na acidificação da pele, geralmente com ácido sulfúrico e cloreto de sódio, para evitar o inchamento da pele e a precipitação dos sais de cromo.

A piquelagem é realizada em tanques ou tambores, podendo durar até doze horas.

Curtimento: nesta fase as fibras da pele se tornam imputrescíveis. Embora muitos reagentes possam ser utilizados, apenas cinco são utilizados expressivamente: tanino vegetal, taninos sintéticos, cromo, sais de alumínio, e zircônio.

Curtimento Vegetal:

Neste tipo de curtimento são usados taninos como curtientes.

Taninos são extratos vegetais presentes em diversas partes de plantas, como casca, madeira e frutos, de onde são retirados através de extração com água. Podem-se definir taninos como polifenóis de elevado peso molecular, variando entre 500 e 3000 aproximadamente. As fontes de tanino mais usadas no Brasil são Acácia Negra, Castanheiro e Quebracho.

As peles são imersas em solução de tanino, em banhos de concentrações crescentes a 0,5 Bé, e após penduradas em cabides ou esticadas em molduras.

Alguns curtumes mais modernos curtem as peles em tambores durante doze horas, com solução de tanino a 12%.

Terminado o curtimento, os couros são removidos dos tanques ou tambores e deixados em repouso por 48 horas, e lavados para eliminar o excesso de tanino. Daí, o couro segue para a seção de acabamento .

Devido ao elevado custo do tanino, as soluções são usadas tantas vezes quanto possível. Antes de sua descarga são deixadas em repouso para sedimentar os sólidos sedimentáveis. O sobrenadante é bombeado para outro tanque, onde se ajusta sua concentração. O fundo, então é descarregado. Dessa forma, a quantidade de despejos é pequena, mas sua carga poluidora é elevada.

#### Curtimento ao Cromo:

É utilizado desde o começo do século para a produção de couros leves. Sua principal vantagem é a diminuição do tempo de curtimento, que se reduz a menos de um dia . Produz um couro com maior resistência ao desgaste e ao calor.

Geralmente o couro é curtido em um único banho de sulfato básico de cromo e absorve sais de cromo na proporção de 3 a 7% de seu peso. Nesta operação são adicionados sais de cromo ( sulfatos ) com 1,5 a 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Atualmente, há uma tendência de utilização de processos de alto esgotamento de cromo, que através da adição de compostos complexantes, como o formiato de sódio por exemplo, proporcionam um maior aproveitamento do cromo nos banhos de curtimento.

O cromo usado no curtimento é necessariamente trivalente, pois o cromo hexavalente não proporciona curtimento.

Curtimento combinado:

O curtimento ao tanino produz um couro mais encorpado, mais fácil de ser trabalhado e compactado. Por isso às vezes se usa curtimento combinado, no qual o couro ao cromo recebe um segundo curtimento ao tanino.

Acabamento: Abrange várias operações, por via úmida ou seca, e destina-se a dar ao couro o aspecto e as propriedades exigidos por sua destinação. Entre essas operações estão: prensagem, lavagem com água limpa, tingimento, engraxamento, secagem e lixamento.

### **2.3 - Problemas Causados por Efluentes da Indústria do Couro**

As diversas operações ao longo do processo de curtimento, geram efluentes com as seguintes características: elevados teores de cromo (  $\text{Cr}^{+3}$  ); elevados teores de cal e sulfetos ; altos valores de pH dos efluentes de caleiro ( operação de preparação das peles ) ; baixos valores de pH dos efluentes de curtimento ( propriamente dito ) ; elevados teores de matéria orgânica ; e dureza das águas de lavagem. Devido a essas características, muitos são os problemas causados, ao meio ambiente e ao homem, caso esses efluentes não passem por tratamento adequado.

A dureza pode causar incrustações, caso os efluentes sejam lançados em corpos receptores cujas águas sejam usadas por outras indústrias.

Elevados teores salinos podem causar morte de microrganismos, devido ao aumento da pressão osmótica sobre suas membranas celulares.

Elevados teores de matéria orgânica e compostos inorgânicos têm como consequência elevados valores de demanda bioquímica de oxigênio ( DBO ), e de demanda química de oxigênio ( DQO ).

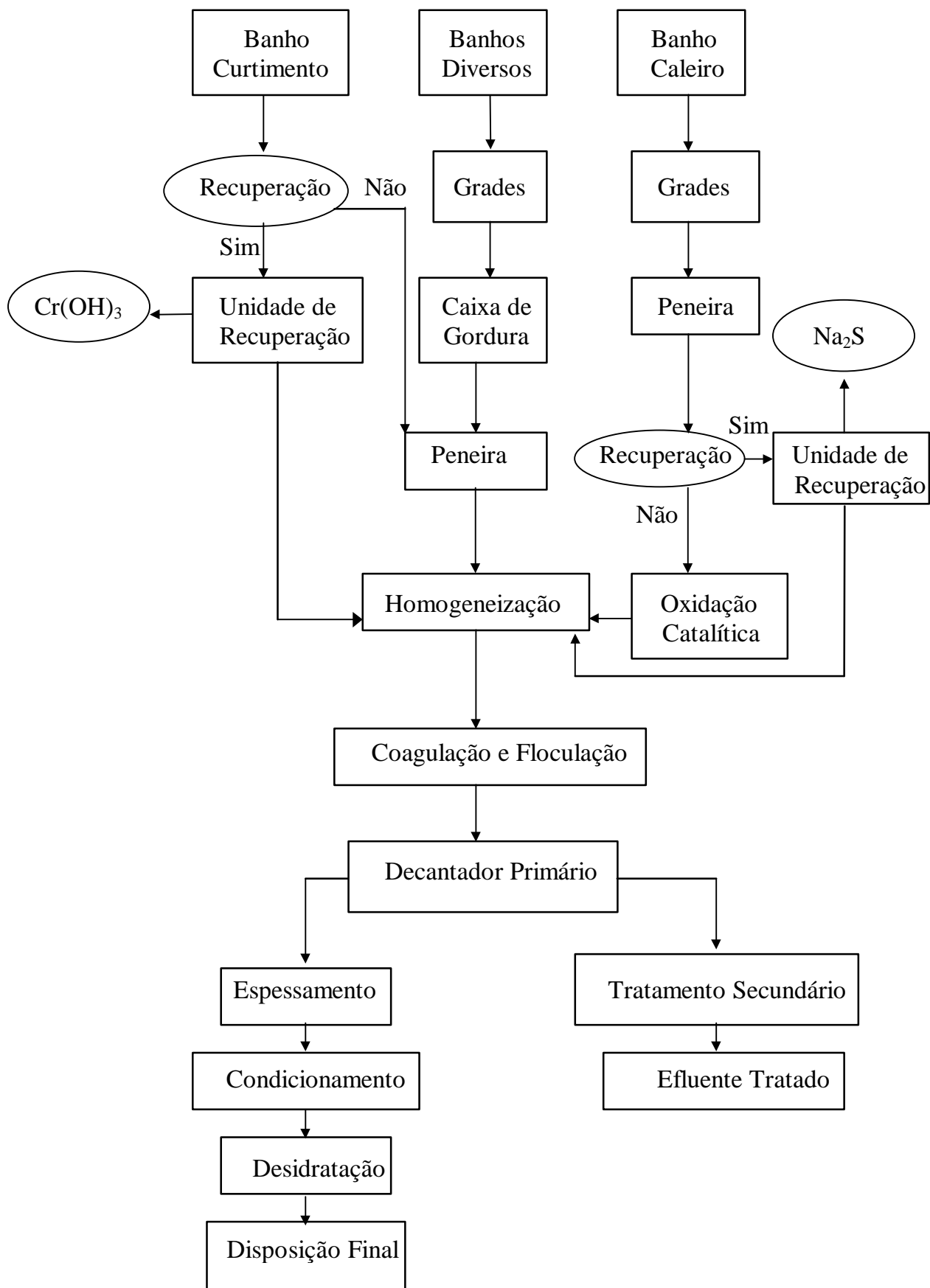
A cal livre, devido à ação do gás carbônico do ar ou produzido pela ação de bactérias do meio-ambiente, dá origem à formação de carbonato de cálcio, pouco solúvel, provocando obstruções em canalizações.

Os sulfetos, sob a ação dos agentes do meio, podem dar origem à formação de ácido sulfídrico (  $H_2S$  ), altamente tóxico ( em concentrações acima de 1000 mg / L torna-se letal), e à formação de ácido sulfúrico (  $H_2SO_4$  ), ( Braile, 1979 ; Claas e Maia, 1994).

No entanto, o problema de mais complicada solução técnica, é o causado pela presença do cromo (  $Cr^{+3}$  ), pois este, devido a seus efeitos mutagênicos, e até mesmo cancerígenos ( Baldi *et al.* , 1990 ; Ishibashi *et al.* , 1990 ), impede o aproveitamento de resíduos de processos de tratamento, para a fabricação de adubo e ração animal, tornando também problemática a disposição dos mesmos ( Beccari *et al.* , 1989 ).

#### 2.4 - **Processos de Tratamento de Efluentes de Curtumes**

O melhor tratamento de efluentes de curtumes, praticado na atualidade, pode ser representado pelo fluxograma a seguir ( Claas e Maia , 1994 ) :





As diferentes operações do processo de curtimento geram resíduos sólidos e líquidos.

A maior parte dos resíduos sólidos é removida em grades, peneiras, e tanques de sedimentação, e podem ser aproveitados.

Aparas e carnaças podem ser utilizadas na fabricação de produtos comestíveis, como gelatinas; na fabricação de cola industrial; na obtenção de proteínas farmacêuticas; na extração de sebo para fabricação de sabão e velas; e na fabricação de adubos e rações.

Pêlos podem ser utilizados na fabricação de pincéis, feltros, tapetes, etc.

Os efluentes líquidos das diferentes operações do processo de curtimento, após passar por tratamento em separado, que compreende diferentes processos, físicos ( gradeamento, peneiração, separação de gorduras, etc ), e químicos ( oxidação de sulfetos, precipitação química do cromo, etc ), são misturados, na operação de homogeneização. Após a homogeneização, o efluente passa por um ajuste de pH, que tem o objetivo de prepará-lo para os processos físico-químicos ( coagulação, floculação, e clarificação ). Na coagulação são adicionados produtos químicos, com a finalidade de agregar sólidos em suspensão. Após a coagulação são adicionados mais agentes químicos com a finalidade de aglomerar os coágulos pequenos, formados na operação anterior, formando assim, flocos de maior peso, que são decantados na operação de clarificação. O sobrenadante obtido na clarificação é enviado ao tratamento biológico ( lagoas de estabilização, lodos ativados, ou leitos percoladores ). Enquanto o lodo, que é o maior problema do tratamento, pois contém a maior parte da poluição, passa ainda pelas operações de condicionamento , espessamento, e desidratação, e então é encaminhado para a disposição final.

De acordo com o exposto, uma grande quantidade de lodo é gerada. Esse lodo é rico em nutrientes orgânicos e inorgânicos, porém não pode ser aproveitado devido ao

alto teor de cromo, que fica na faixa de 1 a 5 % em base seca ( Patterson, 1985 ; citado por Beccari *et al.* , 1989 ; Claas e Maia, 1994 ).

Da mesma forma, no caso em que o tratamento secundário utilizado, é o processo de lodos ativados, o cromo presente no lodo gerado neste processo, embora em quantidades muito menores, constitui um entrave ao aproveitamento do lodo como adubo ou ração ( Beccari *et al.* ,1989 ; Claas e Maia , 1994 ).

Uma solução proposta para o problema do lodo, foi a incineração do mesmo, seguida da extração ácida do cromo das cinzas. Contudo, na prática o método apresentou sérias inconveniências.

Uma delas é o fato de ter-se verificado que para temperaturas de chama em torno de 400 °C, há a oxidação de 2,5 % do Cr<sup>+3</sup>, a Cr<sup>+6</sup> mais tóxico e mais lixiviável. Essa percentagem de oxidação do cromo aumenta com o aumento de temperatura, atingindo o valor de 81,4 % à temperatura de 800 °C ( Beccari *et al.* , 1989 ).

A outra inconveniência é a possibilidade de contaminação do meio ambiente, devido ao arraste de cromo pelos gases de combustão.

Alguns profissionais ligados à indústria do couro, argumentam que o cromo utilizado no processo de curtimento é o Cr<sup>+3</sup> ( adicionado como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ), enquanto a forma tóxica do cromo seria o Cr<sup>+6</sup>. Mas o fato é que embora o Cr<sup>+3</sup> seja menos reativo e solúvel, isso não significa que não seja tóxico.

Com relação à toxidez do cromo Cid *et al.* ( 1991 ) relatam que: estudos realizados por Cole *et al.* ( 1972 ) reportaram o aumento da incidência de câncer de bexiga entre operários de curtumes. Estudos realizados por Garabant e Wegman ( 1984 ) relataram o aumento de mortalidade por câncer de pulmão entre operários de curtumes. Estudos realizados por Edling *et al.* ( 1986 ) reportaram o aumento do índice de mortalidade por câncer de pâncreas e estômago em operários de curtumes. E que,

entretanto, estudos realizados por Stella *et al.* ( 1982 ), por Hamamy *et al.* ( 1987 ), e por Cid *et al.* ( 1991 ), contradizem aqueles resultados.

Além disso, o cromo na natureza forma um ciclo relativamente complexo, em que a forma  $\text{Cr}^{+3}$  é oxidada a  $\text{Cr}^{+6}$  por óxidos de manganês presentes no solo, e a forma  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzida a  $\text{Cr}^{+3}$  por compostos carbônicos do solo.

Em relação ao ciclo do cromo em ambientes naturais, Rai *et al.* ( 1989 ) relatam que, com base em estudos realizados por eles próprios, pode ser estabelecido que: ( i ) o  $\text{Cr}^{+3}$  pode ser oxidado a  $\text{Cr}^{+6}$  e os principais oxidantes em sistemas naturais são os óxidos de manganês de valência superior, tais como birnessita (  $\delta\text{-MnO}_2$  ) ; ( ii ) há muitos redutores ( por exemplo,  $\text{Fe}^{+2}$ , matéria orgânica,  $\text{S}^{+2}$  ) que podem reduzir  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  ; ( iii ) as concentrações aquosas de  $\text{Cr}^{+3}$  são primariamente controladas por reações precipitação-dissolução de compostos de  $\text{Cr}^{+3}$  ; e ( iv ) as concentrações aquosas de  $\text{Cr}^{+6}$  são controladas por reações precipitação-dissolução ou adsorção-dessorção, em condições quase neutras a ácidas.

Segundo Bartlett ( 1991 ), as reatividades de espécies de  $\text{Cr}^{+3}$  aumentam quando minerais cristalinos inertes e amorfos são convertidos a formas orgânicas hidroxiprecipitadas e poliméricas, sendo então convertidos a diversas espécies catiônicas mais facilmente oxidáveis.

Sendo que os solos e sedimentos em equilíbrio parcial com o oxigênio atmosférico contêm manganês oxidado e carbono reduzido... A oxidação de  $\text{Cr}^{+3}$  a  $\text{Cr}^{+6}$  por óxidos de manganês, e a redução de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  por compostos carbônicos do solo, são ambas reações termodinamicamente espontâneas. Podendo ocorrer concomitantemente.

Ainda segundo Bartlett, as barreiras para a oxidação do cromo no solo e na água são cinéticas. Cromo trivalente permutável praticamente não existe, a menos que o pH do solo esteja abaixo de 5, pois o  $\text{Cr}^{+3}$  forma uma multiplicidade de compostos

orgânicos e inorgânicos bastante estáveis. Contudo a taxa de oxidação do  $\text{Cr}^{+3}$  é determinada pela mobilidade, pela idade da superfície do óxido de manganês, e sua relativa liberdade de compostos orgânicos reduzidos e  $\text{Mn}^{+2}$ .

Considerando-se então, que no tratamento do efluente de caleiro, a oxidação é feita com a adição de sais de manganês, e que esse efluente entrará em contato direto com o cromo, na operação de homogeneização, percebe-se que é irrefutável a seriedade do problema.

## 2.5 - A Biossorção

O termo biossorção refere-se a vários modos de remoção de metais por biomassa viva ou morta. A remoção metálica por diferentes partes da célula pode ocorrer via: adsorção , complexação , coordenação , microdeposição de metais , quelatção de metais , ou troca iônica ( Volesky, 1990 ; Macaskie , 1991 ).

O fato de as algas apresentarem afinidade por cátions metálicos polivalentes, resultando em remoção dos mesmos, de suas adjacências, já era bem conhecido, quando a partir da década de 80, devido ao aumento do rigor nas legislações ambientais, o fenômeno passou a ser visto como potencialmente aplicável na remoção de metais pesados, metais preciosos, e elementos radioativos, de águas residuárias.

Apesar da intensificação das pesquisas a partir da década de 80, o fenômeno ainda não foi completamente entendido. Porém, já se dispõe de importantes informações a seu respeito.

Na grande maioria dos casos, uma biomassa viva apresenta maior capacidade de remoção metálica que a mesma biomassa morta.

Entretanto há relatos de casos em que biomassa algal morta apresentou maior remoção metálica que biomassa algal viva ( Rice, 1956 ; Hassal, 1963; citados por Volesky, 1990 ).

Em geral, à medida em que se aumenta a concentração de metais em contato com uma biomassa viva, é provável que a mesma manifeste diminuição da acumulação metálica, como mecanismo de defesa ao aumento da toxidez do meio ( Costa *et al.* , 1992 ), sendo que, dependendo da concentração de metal em solução, e da espécie de biomassa, esse mecanismo de defesa pode não ser suficiente para evitar a morte da biomassa.

Alguns pesquisadores têm encontrado microrganismos capazes de desenvolver grande resistência ao cromo, via um acúmulo limitado. Baldi *et al.* ( 1990 ) conseguiram isolar uma espécie de levedura capaz de crescer em concentrações de cromo de 500 mg / L.

Diversos outros pesquisadores citados por Baldi *et al.* ( 1990 ) identificaram diferentes espécies de bactérias capazes de desenvolver resistência ao cromo (  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$  ).

Kvasnicov *et al.* ( 1987 ) estudaram bactérias encontradas somente em esgotos e tanques de sedimentação de plantas industriais que tenham sido contaminados com compostos de cromo. Essas bactérias também apresentaram a propriedade de reduzir  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ .

Mullen *et al.* ( 1989 ) estudaram quatro bactérias, com relação a suas capacidades de remover os íons  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , e  $\text{La}^{+3}$  em solução. E encontraram a seguinte ordem decrescente de afinidade:  $\text{Ag} > \text{La} > \text{Cu} > \text{Cd}$  .

Yshibashi *et al.* ( 1990 ) estudaram uma espécie de bactéria, capaz não apenas de resistir à presença de  $\text{Cr}^{+6}$ , mas também capaz de reduzi-lo a  $\text{Cr}^{+3}$ .

Na prática, é muito mais fácil trabalhar-se com biomassa morta, que conserva capacidade de bioadsorção, desde que a secagem seja feita adequadamente. A secagem correta proporciona a conservação dos sítios ativos de bioadsorção.

Estudos indicam que a retenção de metais pelas paredes da biomassa, deve-se não somente a interações eletrostáticas ( ligações de caráter iônico ), mas também a interações de acentuado caráter covalente, com grupos funcionais presentes na complexa estrutura da parede celular ( Avery e Tobin, 1993 ).

Diferentes espécies de algas e bactérias, apresentam diferentes capacidades de remoção metálica, devido a fatores relacionados à microestrutura da parede celular, como composição química, porosidade, e outros ( Crist *et al.* , 1990 ).

O grupo carboxila (  $\text{COOH}$  ), abundante em carboidratos, proteínas e lipídios das estruturas celulares, foi o primeiro a ser proposto como sítio de troca iônica. É interessante observar que é justamente o grupo carboxila, o responsável pelo fenômeno de troca iônica, em resinas catiônicas fracas. Sendo que no caso das resinas sintéticas o grupo está ligado a uma estrutura polimérica inerte, e portanto sua disponibilidade para trocas iônicas é maior.

Atualmente são aceitos como sítios de adsorção de íons metálicos em biomassa os grupos: carboxila, fosfato, amina, sulfidril, tioéter, carbonila, imidazol, fenol, e hidroxila ( Gardea-Torresdey *et al.* , 1990 ).

Naturalmente, grupos funcionais tão diversos, manifestam mecanismos de adsorção metálica diversos. Assim, alguns dos grupos propostos seriam responsáveis por ligações de caráter iônico, por exemplo, carboxilas e fosfatos. Enquanto outros grupos seriam responsáveis por ligações de caráter covalente, por exemplo, sulfidrilas e aminas.

Mas isso são apenas tendências, pois as condições do meio e as propriedades da espécie metálica a ser bioissorvida, também são fatores determinantes da natureza da ligação.

Reações de complexação também têm significativa importância na adsorção de metais em biomassa. Como exemplo, pode-se citar a ligação eletrostática de complexos metálicos negativamente carregados, a aminas protonadas de algas ( Gardea-Torresdey *et al.* , 1990 ).

Reações de complexação podem ocorrer entre ligantes inorgânicos e orgânicos, tais como: hidróxidos, sulfatos, cloretos, fluoretos, fosfatos, oxalatos, citratos, e cianetos ( Volesky, 1990 ).

Ainda com relação à natureza das ligações, é reconhecido que o grau de covalência em interações entre metal e parede celular, é muito maior em células vivas que em células mortas, e é provável que aqui, ligações covalentes a células intactas sejam consequência da complexação metálica com aminas e sulfidrilas, ligantes adicionais, que são ativos nas superfícies celulares de microrganismos vivos ( Avery e Tobin ,1993 ).

Estudos comprovaram, através de reações de esterificação, que o grupo carboxila apresenta comportamento variável de acordo com a espécie metálica, no que diz respeito à bioissorção.

Com relação ao alumínio, o grupo carboxila é responsável por grande parte das ligações entre a biomassa utilizada e o íon  $Al^{+3}$ . Com relação ao cobre, o grupo carboxila é responsável por pequena parte das ligações entre a biomassa utilizada e o íon  $Cu^{+2}$ . E com relação ao ouro, o grupo carboxila não apenas não é responsável pelas ligações entre a biomassa utilizada e o íon  $Au^{+3}$ , mas também atua como inibidor da bioissorção ( Gardea-Torresdey *et al.* , 1993 ).

Quanto a mecanismos de bioadsorção, estudos realizados têm fornecido importantes informações.

Em biomassa constituída por microrganismos vivos, pode ocorrer a adsorção de metais devido a similaridades que estes apresentem com íons nutrientes. Assim, em alguns casos, metais pesados tóxicos poderiam ser adsorvidos por microrganismos, “confundidos” com nutrientes ( Silver, 1988 ) citado por Baldi *et al.* (1990 ).

Foi constatado que, na adsorção de íons metálicos por biomassa, ocorrem trocas iônicas, onde são retidos os íons metálicos, e são liberados da biomassa os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , sendo em alguns casos liberado também  $\text{H}^+$  ( Crist *et al.* , 1990, 1992 ).

Além disso, estudos permitiram distinguir diferentes etapas no processo de retenção de íons metálicos por biomassa.

Em uma primeira etapa, ocorreriam ligações iônicas ( Crist *et al.* , 1990 ).

Em uma segunda etapa, teriam início ligações covalentes, que continuariam a realizar-se concomitantemente com ligações iônicas ( Avery e Tobin , 1993 ).

Em uma terceira fase, ocorreria a difusão de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , do interior da fase densa da biomassa para a solução ( Crist *et al.* , 1990 ; Costa *et al.* , 1992 ).

Sendo assim, o tempo necessário para que seja alcançada a concentração de equilíbrio, seria determinado pela difusão de cálcio e magnésio através da estrutura interna da biomassa.

É importante observar que esses estudos foram desenvolvidos utilizando microalgas, leveduras e bactérias em pequenas quantidades ( 0,1 g - 1,0 g ), e soluções metálicas contendo  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ , e  $\text{Tl}^+$ , a baixas concentrações (  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  -  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ). No entanto, os resultados refletem processos que ocorrem com organismos superiores, como macroalgas.



Outra propriedade constatada é a variabilidade da relação ( quantidade de metal removido / quantidade de biomassa ). Isso significa que uma mesma quantidade de biomassa, imersa em diferentes soluções de um mesmo metal, apresentará uma retenção metálica crescente com o aumento da concentração metálica inicial ( Costa *et al.* , 1992 ). Essa retenção cresce até um certo limite ( variável com a espécie de biomassa e a composição da solução ), além do qual aumentos na concentração inicial já não causam aumentos de remoção no equilíbrio.

Há no entanto, dois fatores que apesar de não serem inerentes à natureza da biomassa ou do metal a ser removido, são determinantes da eficiência da biossorção: o pH , e a presença de inibidores.

Alguns estudos demonstram que a eficiência de processos de biossorção metálica é maior na faixa de pH ácido. Sendo também necessário o pH ácido, em alguns casos para evitar a formação de hidróxidos sólidos, pouco solúveis. Por exemplo, em soluções contendo chumbo, acima do pH 5 há a formação de hidróxido de chumbo, enquanto em soluções contendo alumínio, a formação de hidróxido de alumínio se dá em valores de pH acima de 4 ( Crist *et al.* , 1992 ).

Estudos realizados por Fleming *et al.* ( 1993 ), demonstraram ser o pH da solução o fator governante das interações metal-superfície entre Ag, Cu, e Cr e bactérias.

Estudos sobre a biossorção de Cr<sup>+6</sup> em bactérias desnitrificantes, demonstraram que os fatores mais influentes na quantidade de cromo removida foram o pH e o estado da biomassa ( viva ou morta ), ( Guan *et al.* 1993 ).

Quanto à presença de interferentes, tanto a presença de cátions quanto a presença de ânions em solução, interferem na biossorção metálica.

Estudos realizados por Avery e Tobin ( 1993 ), demonstraram que a presença do ânion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, causou maior inibição nos níveis de biossorção de Sr<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> em

levedura, que nos níveis de bioissorção de  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ . Enquanto o ânion  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  causou maior inibição na bioissorção de  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  que na bioissorção de  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Sr}^{+2}$ . Na bioissorção de  $\text{Zn}^{+2}$  a interferência dos ânions  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  foi aproximadamente igual.

A presença do ânion cloreto,  $\text{Cl}^-$ , tem grande influência nos coeficientes de atividade da maioria dos íons metálicos.

Estudos relatam a seguinte ordem decrescente de estabilidade para cloretos: Hg, Pb, Zn, e Cu ( Hiskey, 1988 ; citado por Volesky, 1990 ).

Em relação à presença do cátion  $\text{Na}^+$  em solução, lhe é atribuído um efeito inibidor devido à competição catiônica ( Avery e Tobin, 1993 ).

Quanto aos cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , sua presença em solução naturalmente dificulta a migração dos mesmos a partir da estrutura celular para a solução, devido à diminuição da força motora dessa migração: a diferença entre as atividades dos elementos Ca e Mg, na biomassa e na solução.

Embora o cátion  $\text{H}^+$  atue em geral como estimulador, tanto que esta se dá mais acentuadamente em pH ácido, concentrações muito altas de  $\text{H}^+$  em solução ( pH abaixo de 2 ), causam a protonação dos sítios ativos, inibindo a bioissorção metálica ( Gardea-Torresday, 1993 ).

No entanto, em estudos realizados com a macroalga *Sargassum sp.*, Mesquita e Costa ( 1995 ), citados por Costa *et al.* ( 1995 ), concluíram que a presença de cálcio apresenta um efeito negativo sobre a captação de metais pesados, enquanto as presenças de magnésio e sódio apresentam efeito oposto, ampliando a capacidade de captação da biomassa.

A maior dificuldade prevista com relação à utilização de macroalgas como resinas naturais para a remoção de cromo, está no processo de dessorção. Pois o cromo

tende a ligar-se intensamente a complexos orgânicos, tanto é assim que suplantou o alumínio no curtimento de couro ( Bartlett, 1991 ).

De fato, no curtimento do couro, o cromo liga-se diretamente ao grupo carboxílico do colágeno, e indiretamente ao grupo amínico, por meio dos grupos de coordenação ( Hoinacki *et al.* , 1994 ).

Estudos realizados por Flemming *et al.* ( 1993 ), confirmam essa expectativa, sendo relatado que ao comparar a remobilização de Ag, Cr, e Cu, das paredes de um consórcio argila - bactérias ( 1 : 1 em peso ), com ácido nítrico, carbonato de cálcio, EDTA, ácido fúlvico, e lisozima, sendo usadas diversas concentrações a temperatura ambiente, durante 48 horas, e em diversos valores de pH , foi verificado que invariavelmente a dessorção de cromo foi muito menor que a dessorção de prata, que por sua vez foi menor que a de cobre. As faixas de remobilização foram ( 5 a 18 % ) para o cromo, ( 25 a 87 % ) para a prata, e ( 21 a 93 % ) para o cobre.

## 2.6 - Biossorventes

Algas, bactérias , e fungos apresentam uma grande variedade de tipos de parede celular, caracterizadas por diferentes potencialidades de retenção metálica.

Alguns estudos provaram que a capacidade de troca iônica de paredes celulares microbianas, podem ser maiores que as de resinas de troca iônica comerciais ( Marquis *et al.*, 1976 ; Tsezos, 1981 ; citados por Volesky, 1990 ).

Diversas são as fontes de obtenção de biossorventes.

Macroalgas marinhas constituem-se em grandes fontes naturais.

Culturas seletivas de algas, bactérias, e fungos, são fontes de bioissorventes específicos.

Lodos ativados são uma grande fonte de biomassa microbiana mista.

Outra maneira de obterem-se material bioissorvente muito barato, seria a utilização de restos de biomassa de usinas de fermentação, para remoção de íons metálicos.

Volesky e Tsezos patentearam processo de utilização de diversas biomassas residuárias industriais, para a remoção de urânio e tório ( Volesky,1990 ).

#### Vantagens da Utilização de Bioissorventes :

- Metais a baixas concentrações ( abaixo de 10 mg / L ) podem ser seletivamente removidos.
- Bioissorventes têm muito pouca afinidade por  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ .
- Operação em ampla faixa de pH ( 3 a 9 ).
- Operação efetiva em uma ampla faixa de temperatura ( 4 a 90° C ).
- Baixo investimento de capital e baixos custos de operação.
- Eliminação de custos e responsabilidade de disposição de lodo tóxico, pela conversão de poluentes metálicos em “produto metal”, ( Volesky, 1990 ).

A tabela seguir fornece uma relação de custos de diferentes tipos de bioissorventes e de outros adsorventes comercializados ( Volesky, 1990 ).

Tabela 2.4 : Adsorventes Disponíveis na Atualidade.

<b>Tipo de adsorvente</b>	<b>Preço do adsorvente</b>
Bioproduto de fermentações	Sem custo ou custo simbólico, mais secagem e transporte
Biomassa de lodos ativados	Sem custo ou custo simbólico, mais secagem e transporte
Culturas específicas de bactérias e fungos	1 U\$ a 5 U\$ por Kg ( base seca )
Culturas de algas marinhas	16 U\$ a 18 U\$ por Kg ( base seca )
Algas marinhas	1 U\$ a 2 U\$ por Kg (base seca )
Resinas troca-íons	16 U\$ a 32 U\$ por Kg
Carvão ativado	2 U\$ a 4 U\$ por Kg

### 2.7 - Algas como Biossorventes

As algas constituem uma família de plantas pertencentes à classe das *criptogâmicas* ( não produzem sementes ), que vivem no fundo ou na superfície de águas doces ou salgadas.

Ocupam o último lugar na série vegetal, e entre elas se encontram os organismos mais simples e microscópicos. Contêm substância nutritiva mucilagínosa, substâncias nitrogenadas, sódio e iodo, principalmente. Várias espécies são medicinais ou alimentícias, não havendo nenhuma venenosa. A flora marinha é quase totalmente constituída por algas; diferindo no tamanho de 0,01 mm a 300 m de comprimento ( Enciclopédia Delta Larousse, 1975 ).

Os microrganismos aquáticos, e em particular as algas, sustentam-se na linha limite de exposição à poluição. Até recentemente as pesquisas concentraram-se nos efeitos tóxicos de metais pesados e radioativos sobre diferentes espécies de algas, focalizando principalmente os aspectos toxicológicos sobre as populações de algas. Os efeitos de concentrações crescentes de metais pesados, individualmente ou combinados, sobre o crescimento e proliferação de espécies algais de diferentes gêneros têm sido estudados, junto com o potencial de acumulação desses metais nas células algais vivas.

As paredes superficiais das algas apresentam caráter aniônico, e isso tem como consequência a remoção de cátions metálicos, em solução, de suas adjacências.

Essa característica das paredes superficiais das algas é atribuída à complexidade e à heterogeneidade de polissacarídeos estruturais e de reserva, que conferem a diferentes divisões algáceas distintas capacidades de remoção de metais.

Segundo Rees ( 1972 ) e Percival ( 1979 ) citados por Costa ( 1995 ), elementos divalentes estruturais também podem contribuir com o processo de remoção metálica, através de troca iônica.

Segundo Crist *et al.* ( 1990 ), ânions como os grupos carboxilato da pectina, o polímero do ácido galaturônico, seriam os mais prováveis sítios para ligações eletrostáticas de cátions metálicos às algas *Oedogonium* ( Pearmutter *et al.* , 1980 ) e *Nautilis flexilis* ( Van Cutsen *et al.* , 1983 ).

Segundo Smidsrod ( 1972 ), citado por Crist *et al.* ( 1992 ), o conteúdo de polissacarídeos de algas marinhas tem sido bastante investigado. Sendo constatado que a maioria das algas verdes contém uronato ( carboxilato ) e ânions éster sulfato ; e que o ácido aligínico, um importante componente em algumas espécies de algas, pode formar géis cujo grau de rigidez depende do metal presente na solução.

Contudo, a despeito do recente crescimento de interesse, relativamente poucas informações têm sido fornecidas a respeito do acúmulo de metais por biomassa morta.

Algumas tentativas, bem sucedidas, já têm sido feitas para utilizar biomassa microbiana altamente seletiva, como matéria-prima para a fabricação de biossorventes a serem usados em processos de remoção e concentração de metais de soluções. Para tanto, é óbvio que primeiro é necessário identificar diferentes tipos de biomassas efetivamente biossorventes, e provenientes de fontes facilmente disponíveis e preferencialmente abundantes ( Volesky , 1990 ).

Algumas espécies de algas marinhas são encontradas em grandes quantidades nos oceanos. Macroalgas marinhas flutuantes ou estacionárias, podem ser cultivadas e regularmente colhidas, constituindo uma fonte de biossorventes, e de alimentos também. Este é o caso da macroalga *Sargassum sp* .

No Brasil, Costa ( 1994 ) desenvolveu trabalho de seleção de macroalgas, para utilização como recheio em colunas de adsorção, com o objetivo de remover os metais pesados Cádmio, Cobre , e Zinco, de efluentes de indústria mineiro-metalúrgica.

Foi constatado que entre os diferentes gêneros de algas testados, o que apresentou maior capacidade de remoção foi o *Sargassum sp* . .

Devido à facilidade de obtenção e ao baixo custo ( U\$ 0,07 / Kg de biomassa ) ( Costa *et al.* , 1995 ), a *Sargassum sp*. constitui-se em um meio adsorvente de metais muito atrativo.

Com relação às propriedades necessárias para que a utilização de uma determinada biomassa seja técnica e economicamente viável, Costa *et al.* ( 1995 ) cita :

- A biomassa deve ter uma capacidade de remoção elevada, entre 70 e 100 mg de metal removido / g de biomassa seca.

- A adsorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes.
- A biomassa deve ter baixo custo.
- A biomassa deve ser reutilizável.
- A biomassa deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores.
- A separação do metal captado deve ser fácil e barata.

No entanto, cabe observar que no caso de o processo a competir com a biossorção apresentar custo comparativo muito alto, ou difícil aplicação técnica, requisitos como capacidade de remoção acima de 70 mg de metal / g de biomassa seca, podem ser desprezados.

## **2.8 - Posicionamento da Pesquisa**

Decorridas algumas décadas desde as primeiras constatações do fenômeno biossorção, o mesmo ainda não foi completamente “decifrado”.

No entanto, um grande número de pesquisas básicas com diferentes tipos de biomassa, principalmente algas, bactérias, e fungos, possibilitou não apenas grandes avanços científicos, mas também a aplicação técnica do fenômeno.

Em geral, os empreendimentos de utilização comercial da biossorção consistem na obtenção de material granular ( 0,5 a 2,0 mm ), para ser empregado em reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado, reatores de leito pulsante, e diferentes variações desses ( Volesky, 1990 ).



A seguir, alguns exemplos de bioissorventes já desenvolvidos:

Brierley *et al.* ( 1986 ), citados por Volesky ( 1990 ), relatam o uso de uma bactéria, *B. subtilis*, como base de um sorvente comercializado pela A.M.T. ( Advanced Minerals Technologies Incorporated, Colorado ).

Volesky e Kuyucak em 1988 patentearam um processo de bioissorção seletiva de ouro, que utiliza como bioissorvente a alga marinha *Sargassum natans* ( Volesky , 1990 ).

A empresa B.V. Sorbex Inc. ( Montreal - Canada ) desenvolveu, a partir de diferentes tipos de biomassa microbiana, uma ampla faixa de bioissorventes para remoção de metais ( Volesky , 1990 ).

A empresa Bio-Recovery Systems Inc. ( Las Cruces - New Mexico ), desenvolveu um bioissorvente pela imobilização de biomassa de alga marinha em sílica ou gel de poliacrilato ( Volesky , 1990 ).

Jeffers ( 1991 ), citado por Costa *et al.* ( 1995 ), relatou o desenvolvimento de material granular, a partir de algas e outros organismos, pelo U.S.Bureau of Mines. O material apresentou elevada carga de captação e excelentes características operacionais em diferentes configurações de reatores, sendo o processo reversível sem perda de capacidade de carga do produto em ciclos de bioissorção sucessivos.

Barkley ( 1990 ), citado por Costa *et al.* ( 1995 ), relatou o desenvolvimento, pela Environmental Protection Agency, do bioissorvente granular “AlgaSORB”, a partir de biomassa algal. Estudos em escala piloto mostraram a eficiência do bioissorvente em tratar soluções contaminadas com mercúrio, tendo-se empregado até 600 volumes de leito de efluente, nas condições experimentais da planta piloto.

Scott ( 1992 ), citado por Costa *et al.* ( 1995 ), relatou o desenvolvimento, pela empresa americana Advanced Minerals Technologies Inc. , de uma tecnologia denominada “AMT - Bioclaim ”. A tecnologia baseia-se no emprego de grânulos de

biomassas secas empregadas como recheio de colunas de empacotamento para captação contínua de metais. Os grânulos apresentaram uma alta eficiência de captação de metais, variável de 86 mg / g grânulo quando da captação de prata, a 601 mg / g grânulo quando da captação de chumbo.

No Brasil, Costa *et al.* ( 1995 ) desenvolveram trabalho de seleção de macroalgas para utilização como recheio em colunas de adsorção, com o objetivo de remover os metais pesados cádmio, cobre, e zinco, de efluentes de indústrias mineiro-metalúrgicas.

Foi constatado que entre os diferentes gêneros de algas testados, o que apresentou maior capacidade de remoção metálica foi o *Sargassum sp.*

Apesar de todos os avanços já obtidos na utilização do fenômeno biossorção, apenas uma parte muito pequena das potencialidades do fenômeno têm sido aproveitada.

Segundo Volesky ( 1990 ), para que seja alcançado o pleno aproveitamento do potencial da biossorção, são necessárias pesquisas em diferentes disciplinas científicas. Objetivamente, essas disciplinas e suas respectivas contribuições seriam:

- Química : A elucidação dos mecanismos de ligação metálica é essencial para a manipulação da seletividade do biossorvente, na remoção e na dessorção. Também é necessário que as propriedades das soluções metálicas sejam bem entendidas para complementar a aplicação seletiva do biossorvente.

- Bioquímica : A composição dos materiais, orgânicos tais como as paredes celulares, que são ativos no mecanismo de remoção metálica deve ser elucidada. Os processos bioquímicos responsáveis pela biossíntese desses componentes precisam ser entendidos para que possam ser tentadas modificações nos sítios ativos do biossorvente, enquanto eles ainda estiverem sendo formados.

- Genética Microbiana : O entendimento dos códigos genéticos para a biosíntese e formação das partes ativas da biomassa pode levar à manipulação genética de uma célula, aumentando seu potencial bioissorvente.

- Fisiologia Microbiana : O efeito de fatores nutricionais e ambientais na qualidade do bioissorvente deve ser entendido. Esse conhecimento pode capacitar a proliferação de um tipo desejável de biomassa, eventualmente já na forma de grãos prontos para a aplicação direta.

- Ciência e Engenharia de Polímeros : A formulação final do material bioissorvente a partir do “pó de biomassa ativa” resulta em grãos apropriados à utilização em aparatos de contato múltiplo. Os grãos devem ter boa resistência mecânica combinada a baixa resistência à transferência de massa para as espécies em solução.

- Engenharia Química : Dados cinéticos para diferentes tipos de bioissorventes em relação a diferentes metais e diferentes misturas de metais, têm que ser desenvolvidos para servir como base para projetos e aplicações industriais.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - O Efluente

O efluente utilizado foi proveniente de banhos de curtimento do curtume Curvipal, do município de Paicandu, estado do Paraná, e foi gentilmente cedido pelo senhor Marco Zanin.

O efluente continha concentrações variáveis dos cátions  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , e  $\text{Na}^{+}$ , entre outros.

Também estavam, sempre presentes os ânions  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  e  $\text{NO}_3^{-}$  em concentrações variáveis.

O efluente continha ainda, o composto formiato de sódio, em concentrações variáveis.

A tabela 3.1 apresenta as faixas de concentrações encontradas no efluente.

Tabela 3.1 : Características dos Efluentes de Banhos de Curtimento.

Íon	Faixa de Concentração ( mg / L )
$\text{Ca}^{+2}$	800 a 1300
$\text{Cr}^{+3}$	800 a 5000
$\text{Cu}^{+2}$	0 a 50
Fe	0 a 50
$\text{Zn}^{+2}$	0 a 50
Cl <sup>-</sup>	17000 a 25000
$\text{NO}_3^-$	0 a 10
$\text{S}^{-2}$	0 a 144
$\text{SO}_4^{-2}$	27000 a 36000
$\text{PO}_4^{-3}$	20 a 400

Demanda química de oxigênio do efluente ( DQO ): 60000 a 70000 mg de  $\text{O}_2 / \text{L}$  .

As concentrações de  $\text{Na}^+$  ,  $\text{Mg}^{+2}$ , e formiato, não puderam ser determinadas devido a problemas técnicos.

### 3.2 - As Macroalgas

A biomassa utilizada era constituída pela macroalga *Sargassum sp.* , seca (  $70^\circ \text{C}$  ), com pequenas quantidades de outras macroalgas marinhas, não identificadas.

Não houve remoção total de impurezas.

A *Sargassum sp.* , é proveniente do nordeste brasileiro, sendo comercializada pela empresa Assessa - RJ , foi gentilmente cedida pelo senhor Daniel Barreto.

### 3.3 - A Instalação Experimental

O equipamento era formado, basicamente, por três colunas de acrílico, de 40 cm de altura e 5,2 cm de diâmetro, em série.

Uma bomba peristáltica, marca Milan, bombeava o efluente em fluxo ascendente à entrada da primeira coluna. A saída da primeira coluna era conectada à entrada da segunda coluna, e a saída da segunda coluna era conectada à entrada da terceira coluna, e o efluente era coletado à saída da terceira coluna.

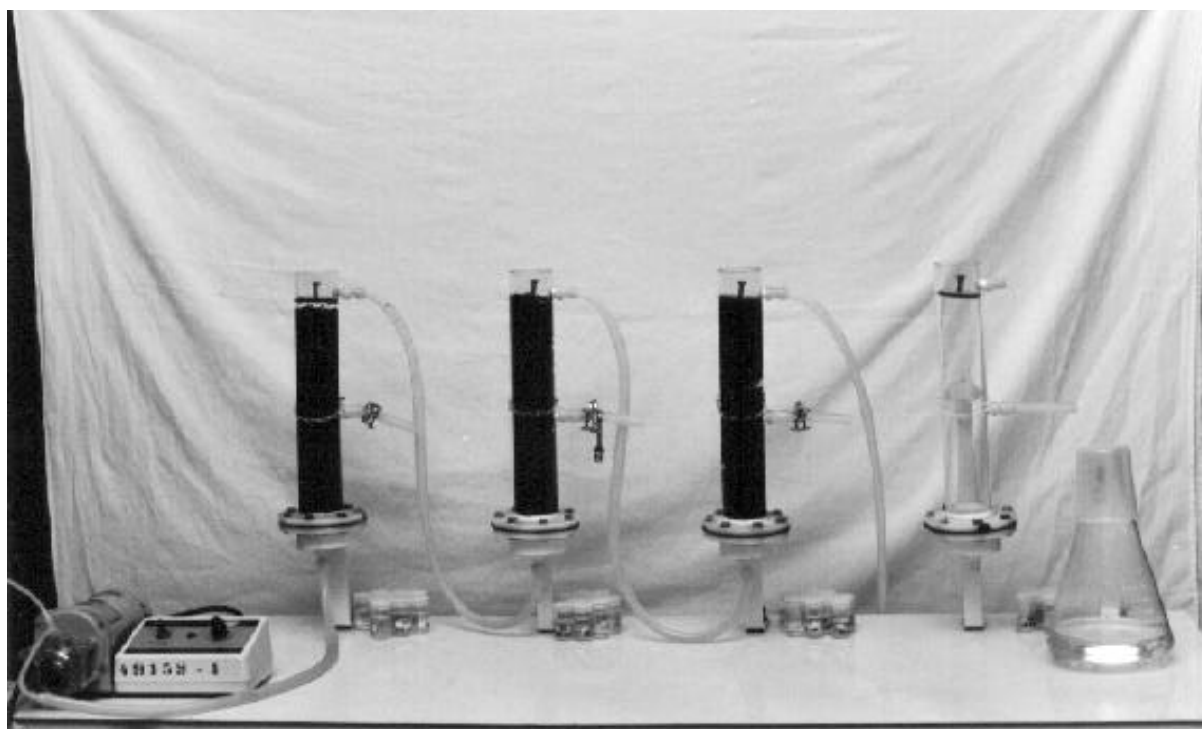


Figura 3.1 : A instalação experimental .

### 3.4 - Metodologia Analítica

Cálcio, cromo, cobre, ferro, e zinco, foram analisados em espectrofotômetro de absorção atômica em chama, fenda única, Varian - SpectrAA.

As amostras eram retiradas em intervalos de tempo preestabelecidos, e diluídas, quatrocentas vezes, com água deionizada.

As concentrações do íon cloreto foram determinadas através de titulação com nitrato de prata, segundo método descrito por Claas e Maia ( 1994 ).

As concentrações do íon nitrato foram determinadas através de método espectrofotométrico, descrito no “ Standard Methods ” ( 1975 ).

As concentrações do íon sulfeto foram determinadas através do método volumétrico iodométrico, descrito por Claas e Maia ( 1994 ).

As concentrações do íon sulfato foram determinadas através de método gravimétrico, descrito no “ Standart Methods ” ( 1975 ).

As concentrações do íon fosfato foram determinadas através de espectrofotometria pela reação com molibdato de amônio, segundo Mackeret *et al.* ( 1978 ).

A demanda química de oxigênio ( DQO ) do efluente foi determinada através de método espectrofotométrico descrito por Tavares ( 1992 ).

### 3.5 - Experimentos em Batelada

Os experimentos em batelada foram realizados para que se pudessem avaliar o comportamento da biomassa seca, frente o efluente a ser utilizado, visto que não se dispunha de nenhuma informação quanto ao comportamento da *Sargassum sp.* em relação ao cromo.

Outro fator a justificar a realização de testes preliminares em batelada, foi a presença no efluente, de altas concentrações dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , entre outros. Estes íons, segundo a bibliografia, geralmente atuam como inibidores da biossorção de metais.

Com o objetivo de reproduzir as prováveis condições de aplicação industrial, a remoção de impurezas da biomassa foi parcial ( foi removida apenas a areia superficial ). E do efluente foram removidos apenas os sólidos orgânicos, por filtração em tecido de algodão.

A primeira etapa dos experimentos em batelada consistiu na imersão de diferentes quantidades de biomassa, em diferentes quantidades de efluente. Com o objetivo de encontrar a relação quantidade de biomassa / quantidade de efluente, que melhor conciliasse quantidade de metal removida por unidade de biomassa com concentração de metal em solução no equilíbrio. E a partir dessa relação começar os experimentos em contínuo.



A segunda etapa dos experimentos em batelada teve por objetivo a obtenção das isotermas de remoção. Estes experimentos consistiram na imersão de quantidades iguais de biomassa em quantidades iguais de efluente, com diferentes concentrações metálicas.

### 3.6 - Experimentos em Contínuo

Foi testada, em escala de laboratório, a inserção de um processo de biossorção, antes do tratamento físico-químico, sem recuperação do cromo utilizado no banho de curtimento; e antes do tratamento físico-químico, com recuperação do cromo utilizado no banho de curtimento.

A inserção de um processo de biossorção depois da operação de homogeneização, embora bastante promissora, não pôde ser testada, por não dispor-se de efluente que houvesse sido submetido à operação de homogeneização.

O esquema da página a seguir representa as inserções testadas.



## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Experimentos em Batelada

A seguir são apresentados os experimentos realizados e os resultados obtidos.

A quantidade de metal removido do efluente pela biomassa, nos experimentos, é fornecida pela expressão:

$$\text{remoção} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sendo que:

$C_0$  : representa a concentração inicial de metal no efluente ( mg / L )

$C$  : representa a concentração de metal em um tempo qualquer ( mg / L ).

$m$  : representa a quantidade de biomassa utilizada no experimento ( g ).

$V$  : representa o volume de efluente utilizado no experimento ( L ).

Os dados obtidos nos experimentos, e utilizados na construção dos gráficos, são apresentados em anexo, no capítulo 8.

### Experimento Batelada 1.

Este experimento consistiu na imersão de 100 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 1000 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 9,25 mg Cr / g biomassa, 0,28 mg Cu / g biomassa, 0,30 mg Fe / g biomassa, e 0,35 mg Zn / g biomassa .

Esses resultados são apresentados nas figuras 4.1 a 4.4 .

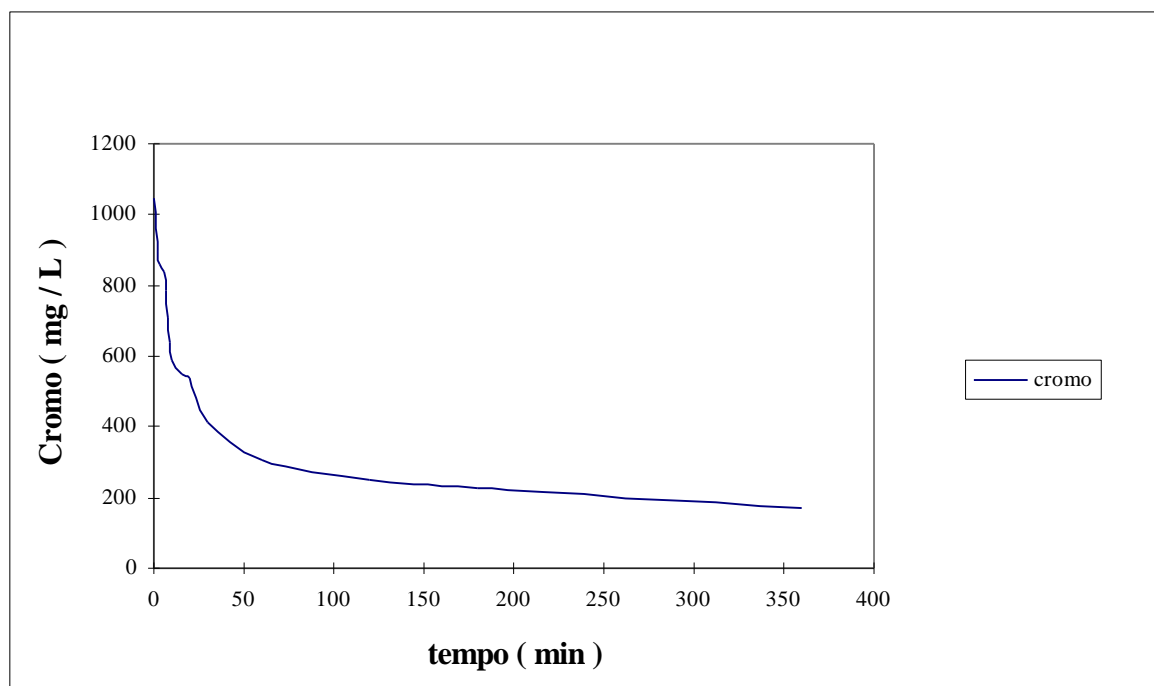


Figura 4.1: Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 1.

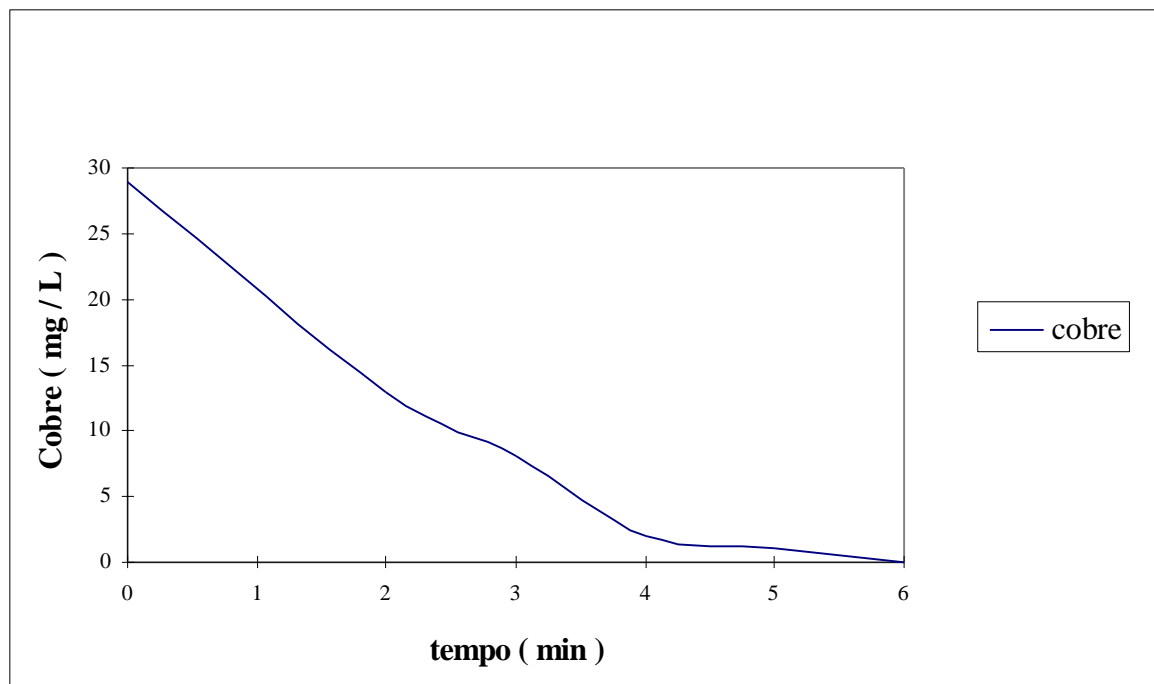


Figura 4.2 : Remoção de cobre ao longo do experimento Batelada 1.

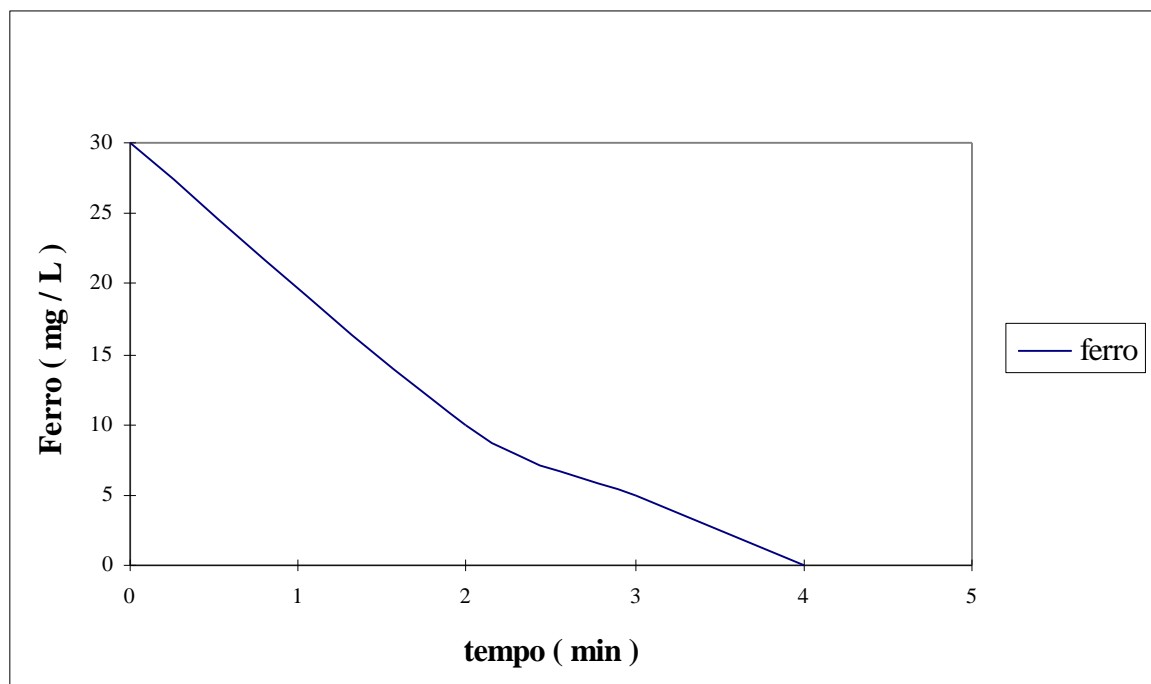


Figura 4.3 : Remoção de ferro no experimento Batelada 1.

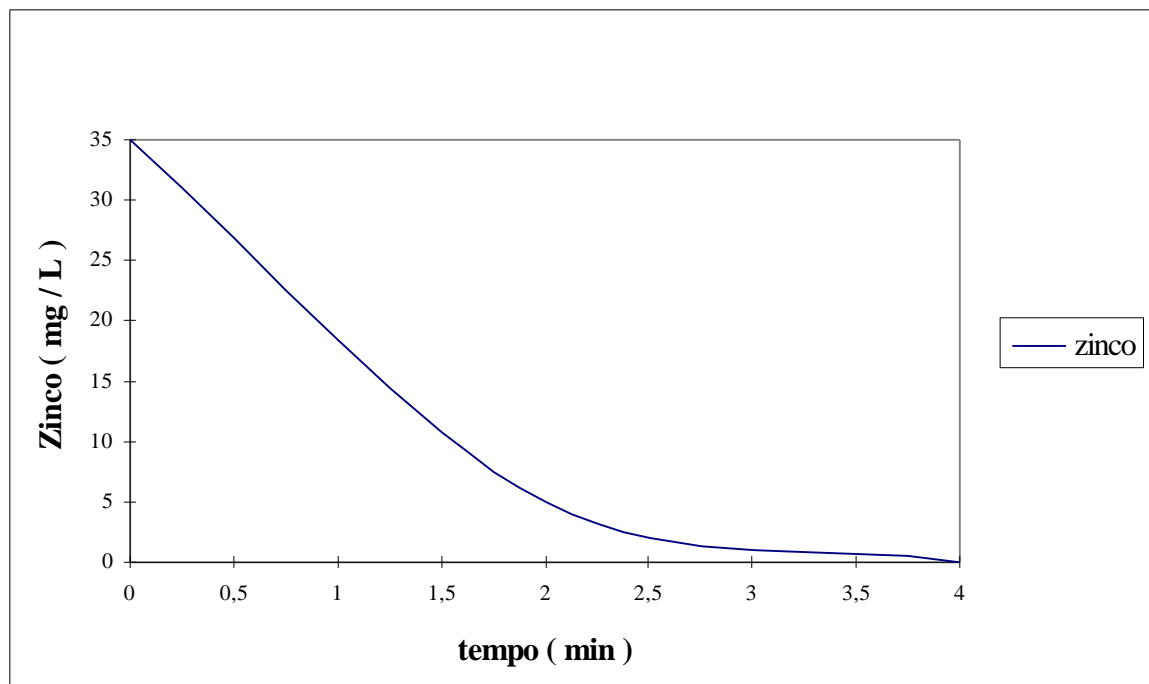


Figura 4.4 : Remoção de zinco ao longo do experimento Batelada 1.

#### Experimento Batelada 2.

Este experimento consistiu na imersão de 100 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 1000 mL de efluente de banho de curtimento com concentrações metálicas diferentes das concentrações do efluente utilizado no experimento anterior.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 15,30 mg Cr / g biomassa, 0,44 mg Cu / g biomassa, 0,24 mg Zn / g biomassa, e a liberação de 7,76 mg Ca / g biomassa.

O elemento ferro não pôde ser analisado devido a problemas técnicos.

Os resultados deste experimento são apresentados nas figuras 4.5 a 4.8 .

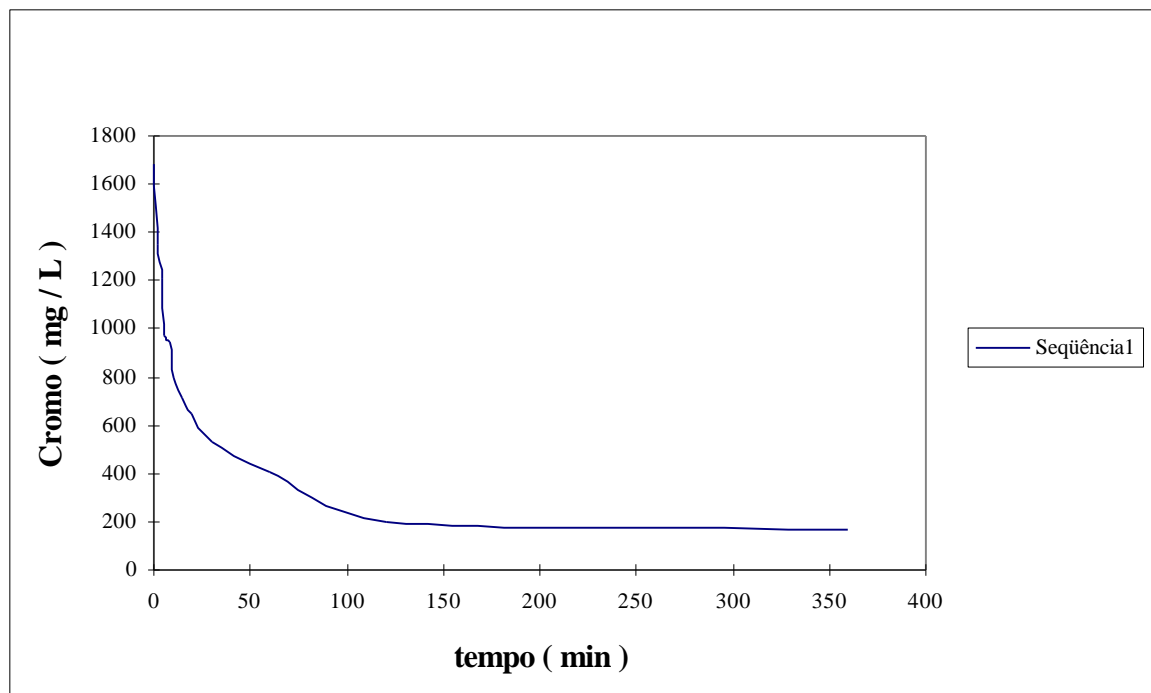


Figura 4.5 : Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 2 .

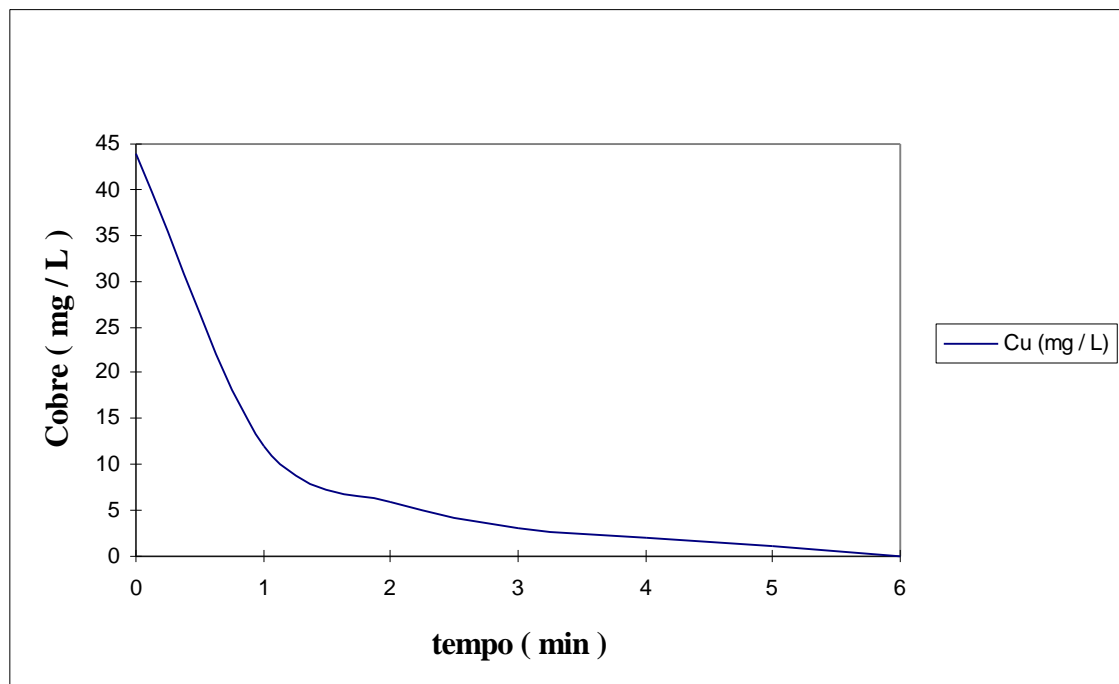


Figura 4.6 : Remoção de cobre ao longo do experimento Batelada 2 .

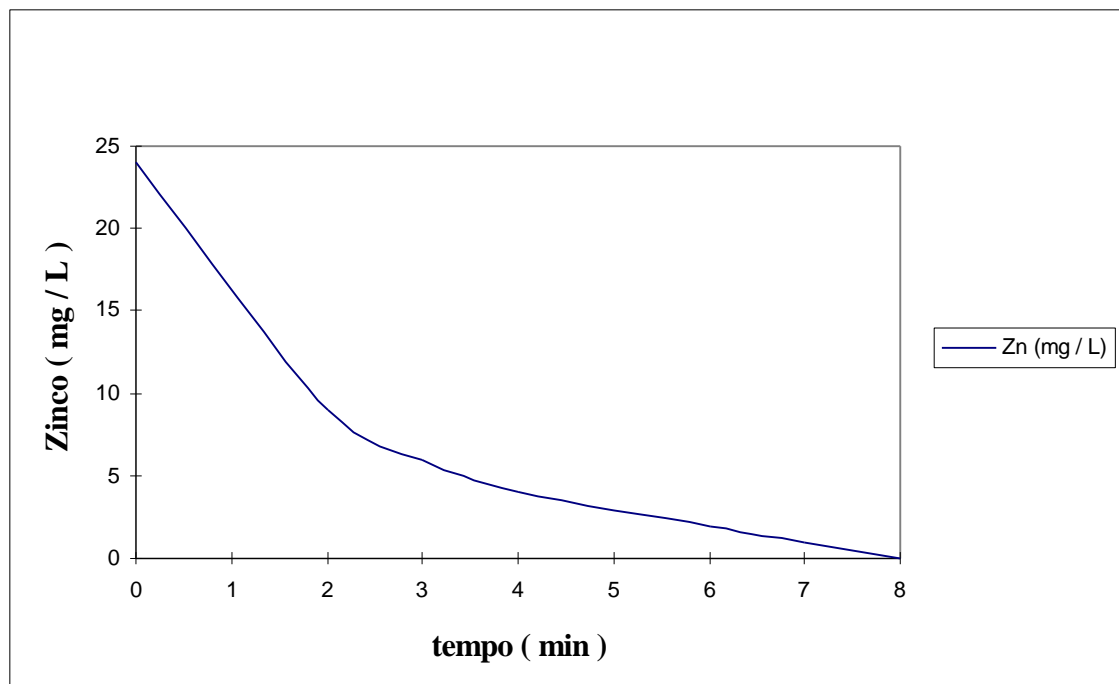


Figura 4.7 : Remoção de zinco ao longo do experimento Batelada 2 .

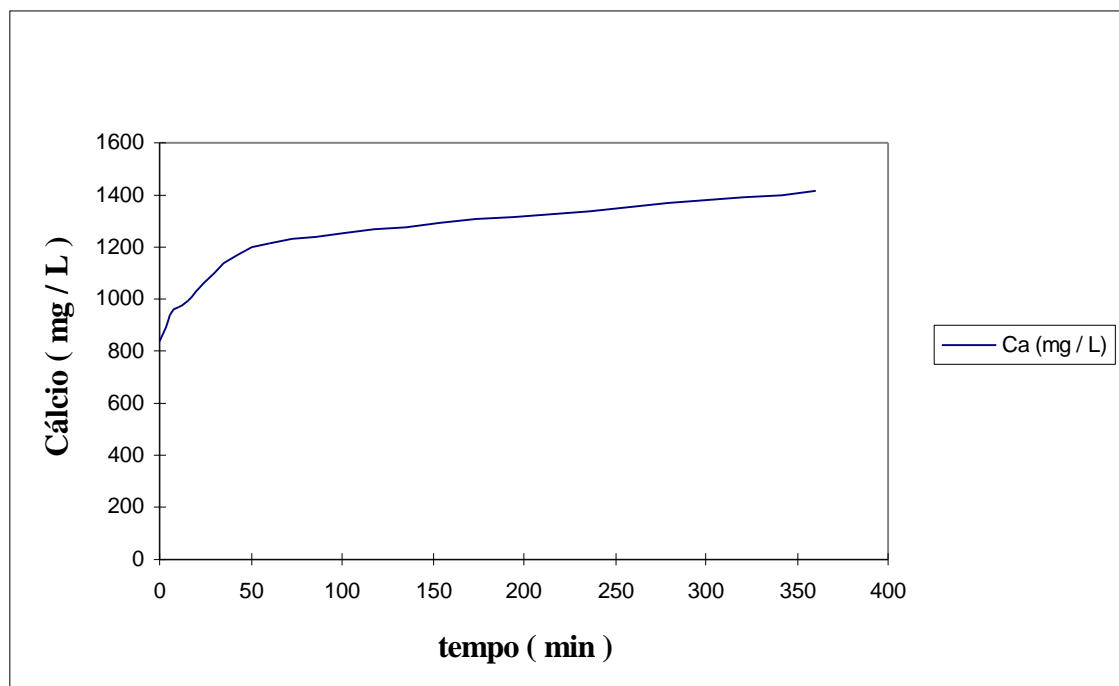


Figura 4.8 : Liberação de cálcio ao longo do experimento Batelada 2 .



### Experimento Batelada 3.

Este experimento consistiu na imersão de 2 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 200 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 44,00 mg Cr / g biomassa, 0,32 mg Cu / g biomassa, 0,35 mg Zn, e a liberação de 39,40 mg Ca / g biomassa.

O elemento ferro não pôde ser analisado devido a problemas técnicos.

Os resultados deste experimento são apresentados nas figuras 4.9 a 4.12 .

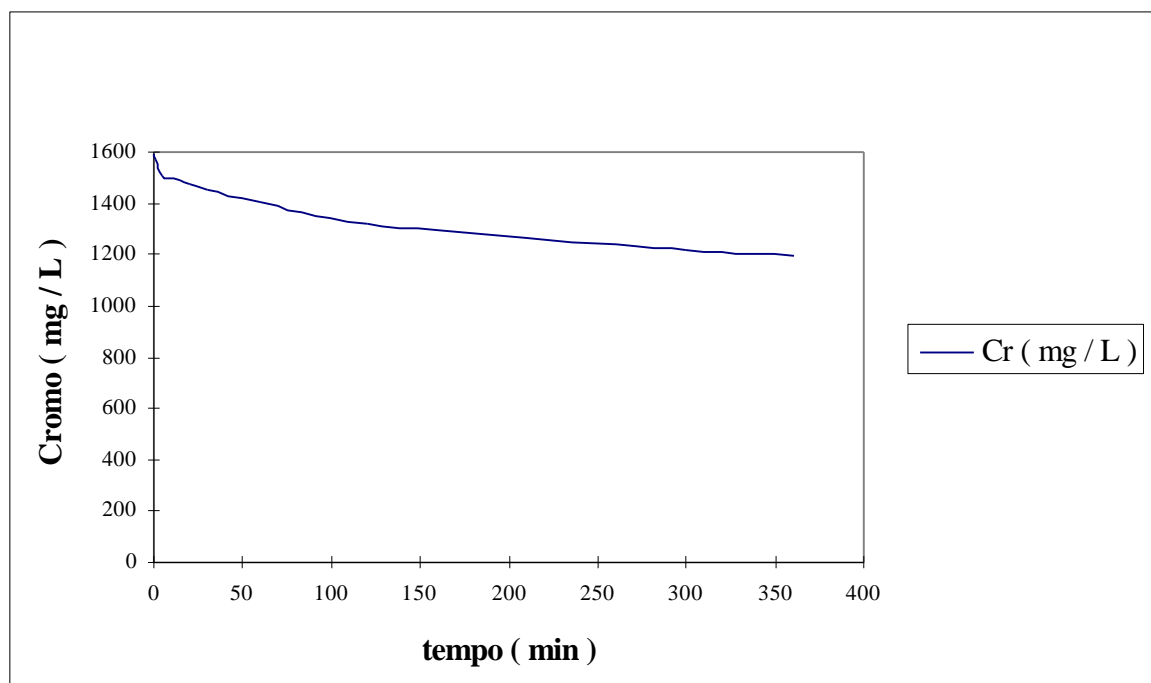


Figura 4.9 : Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 3.

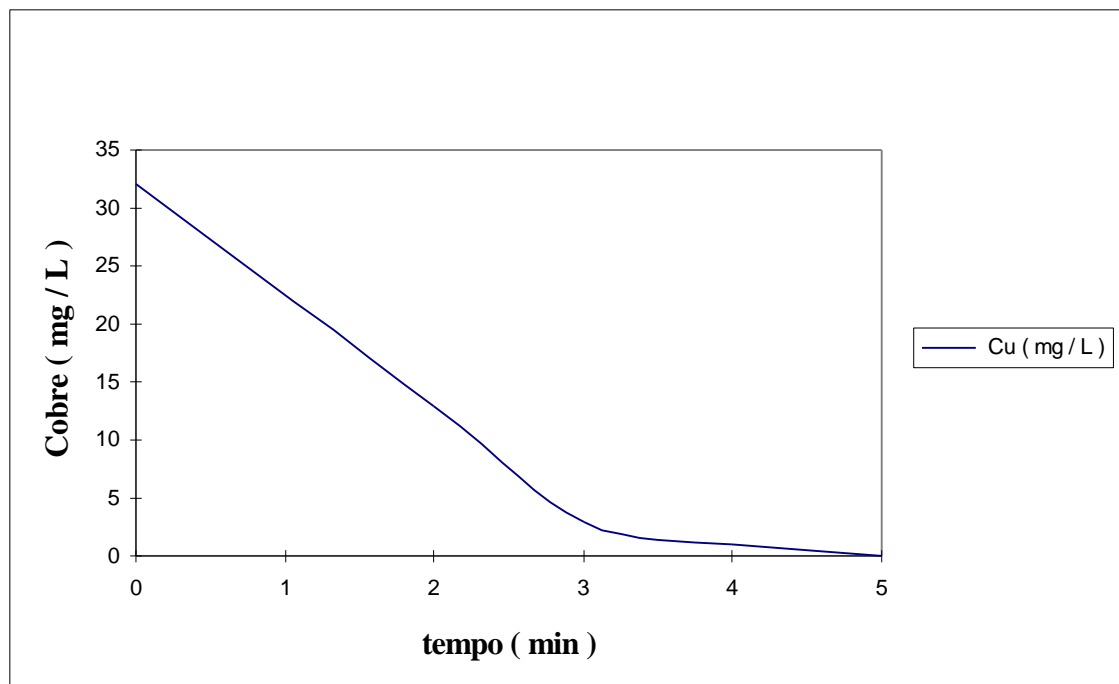


Figura 4.10 : Remoção de cobre ao longo do experimento Batelada 3 .

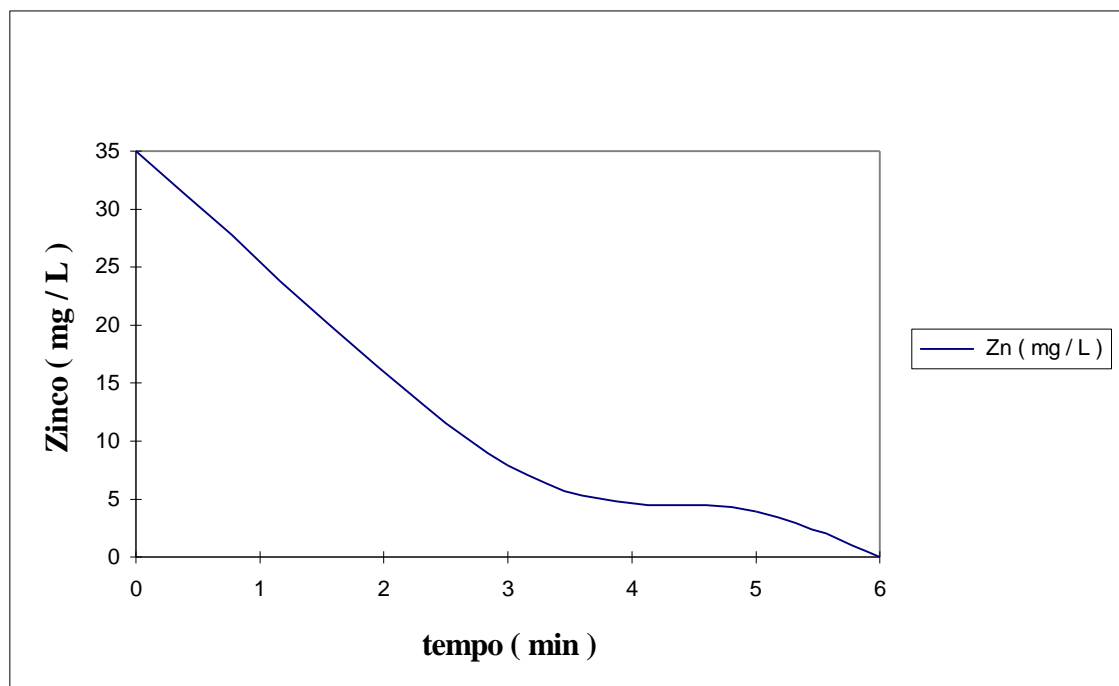


Figura 4.11 : Remoção de zinco ao longo do experimento Batelada 3 .

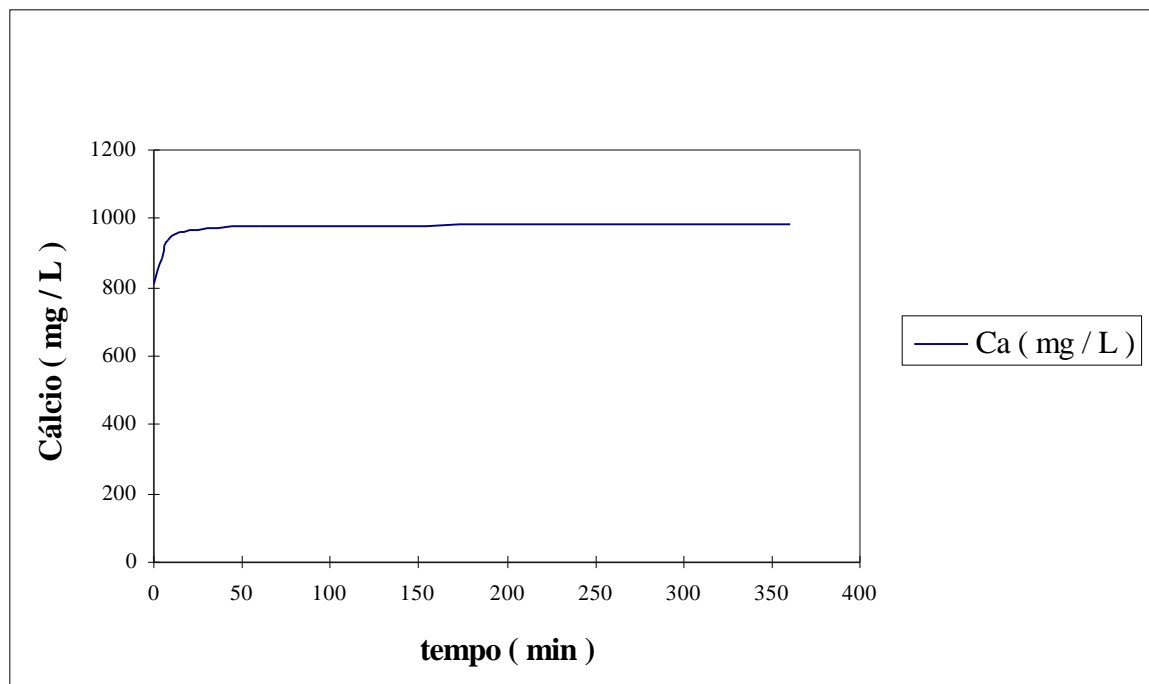


Figura 4.12 : Liberação de cálcio ao longo do experimento Batelada 3 .

#### Experimento Batelada 4.

A fim de obter informações a respeito da influência da remoção de areia superficial, sobre a eficiência de biossorção da biomassa, foi feita a seguinte comparação.

Foram tomadas duas amostras de biomassa pesando 2 g. Uma das amostras foi submetida a uma lavagem rápida em batelada, por 5 min, após a qual a amostra lavada foi submetida à remoção da água superficial. Feito isto, as duas amostras, a lavada e a não lavada, foram imersas cada uma em 200 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se que a biomassa não submetida a lavagem prévia apresentou remoção de 42,80 mg Cr / g biomassa, e liberação de 40,20 mg Ca / g

biomassa. Enquanto a biomassa submetida a lavagem prévia apresentou remoção de 42,00 g Cr / g biomassa, e liberação de 35,40 mg Ca / g biomassa .

Os elementos cobre, ferro, e zinco não foram analisados devido a limitações técnicas.

Os resultados deste experimento são apresentados nas figuras 4.13 a 4.16 .

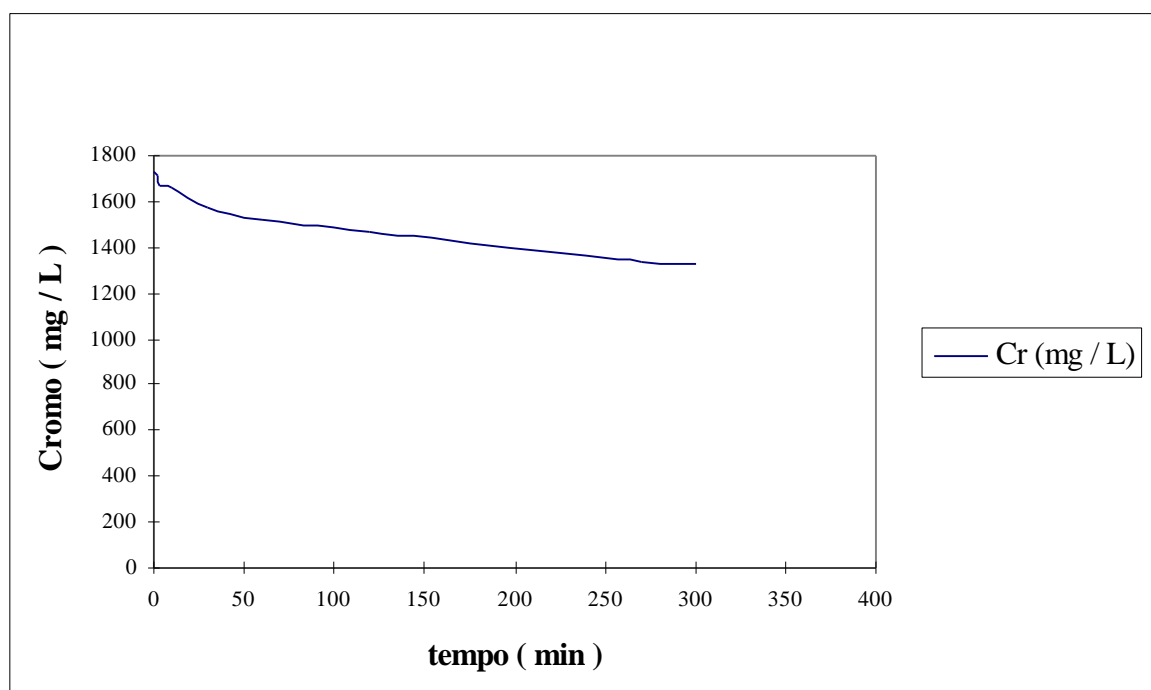


Figura 4.13 : Remoção de cromo pela biomassa não submetida a lavagem prévia, no experimento Batelada 4 .

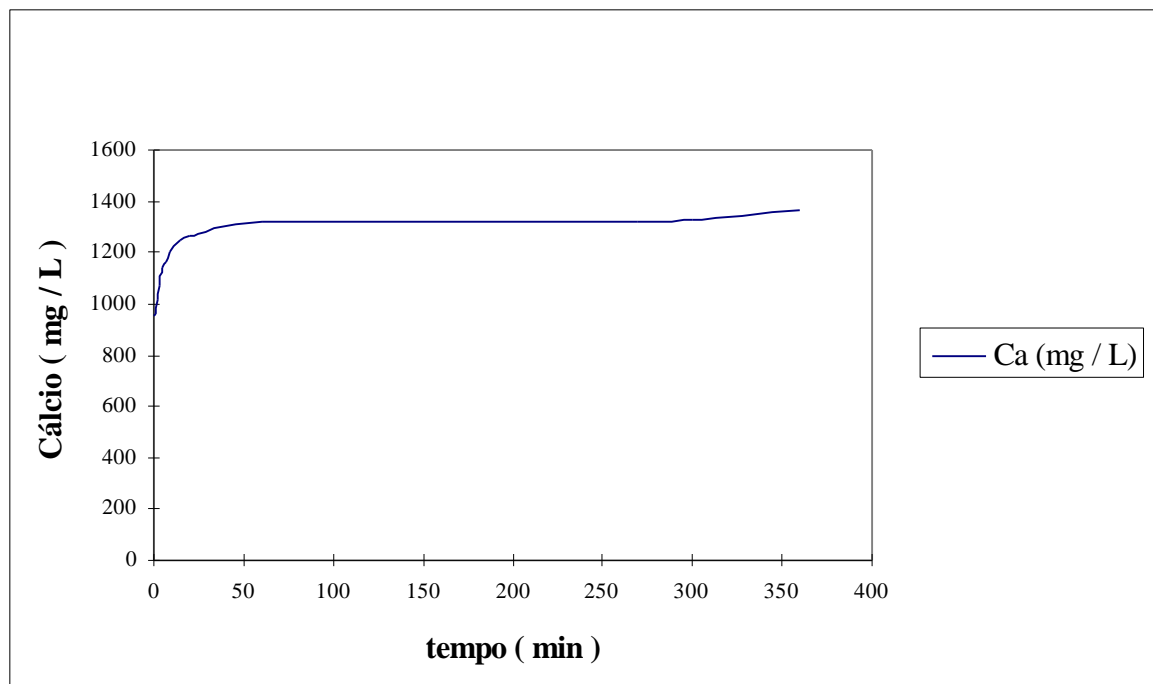


Figura 4.14 : Liberação de cálcio pela biomassa não submetida a lavagem prévia, no experimento Batelada 4 .

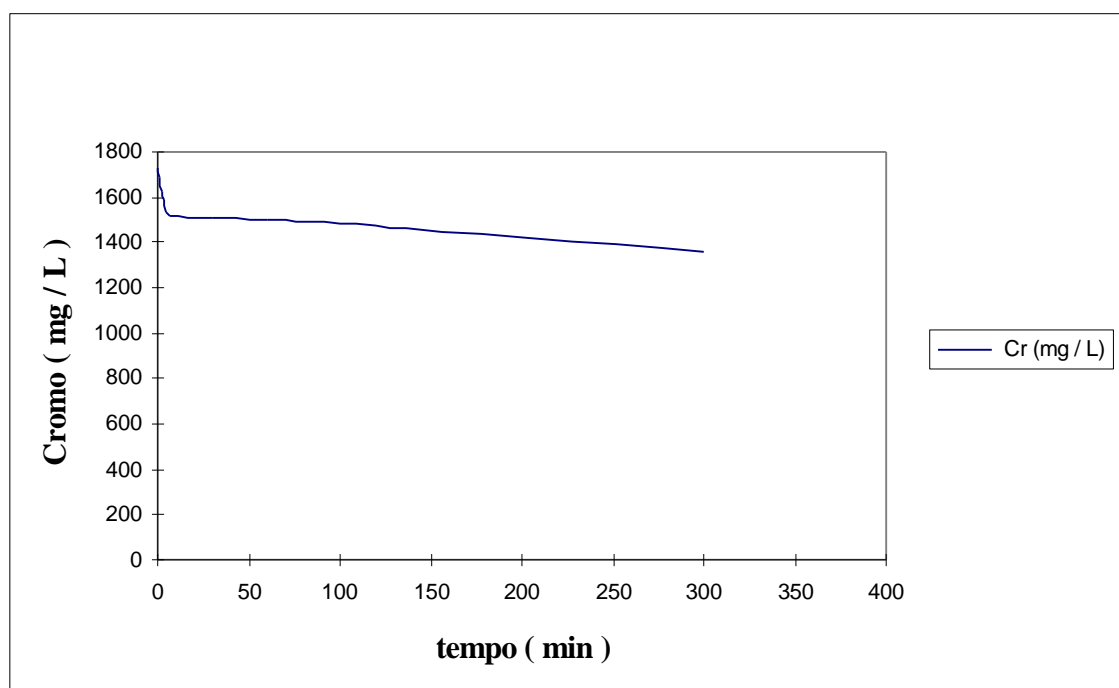


Figura 4.15 : Remoção de cromo pela biomassa submetida a lavagem prévia, no experimento Batelada 4 .

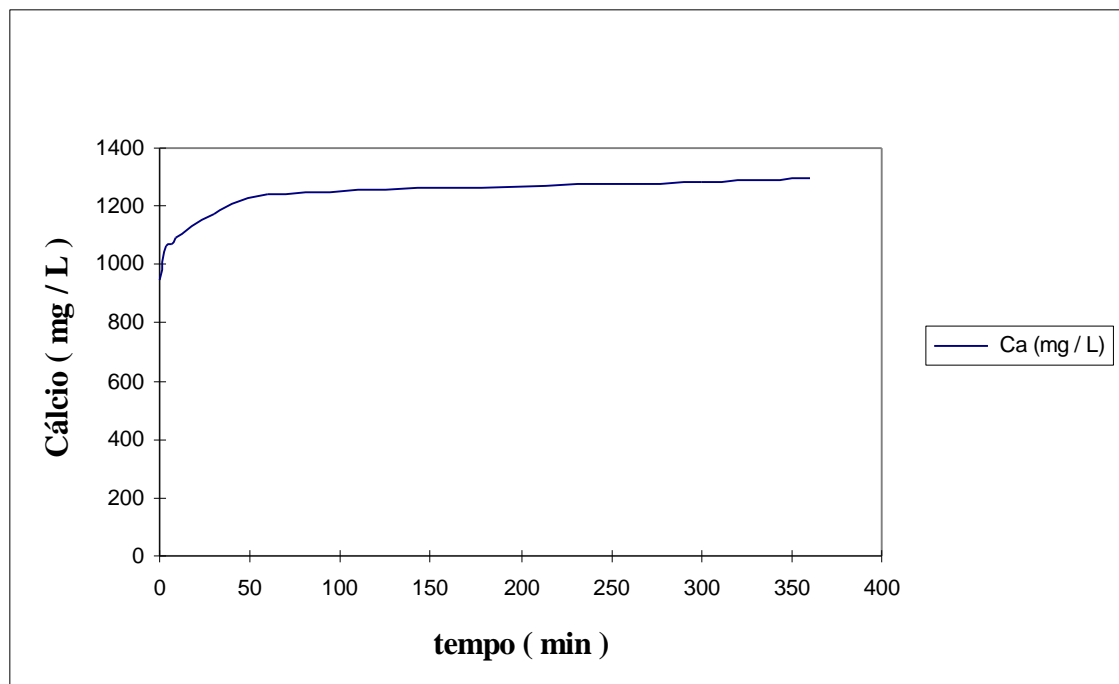


Figura 4.16 : Liberação de cálcio pela biomassa submetida a lavagem prévia, no experimento Batelada 4 .

### Experimento Batelada 5.

Este experimento consistiu na imersão de 5 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 350 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 41,70 mg Cr / g biomassa.

Os elementos cálcio, cobre, ferro e zinco, não foram analisados devido a limitações técnicas.

O resultado deste experimento é apresentado na figura 4.17 .

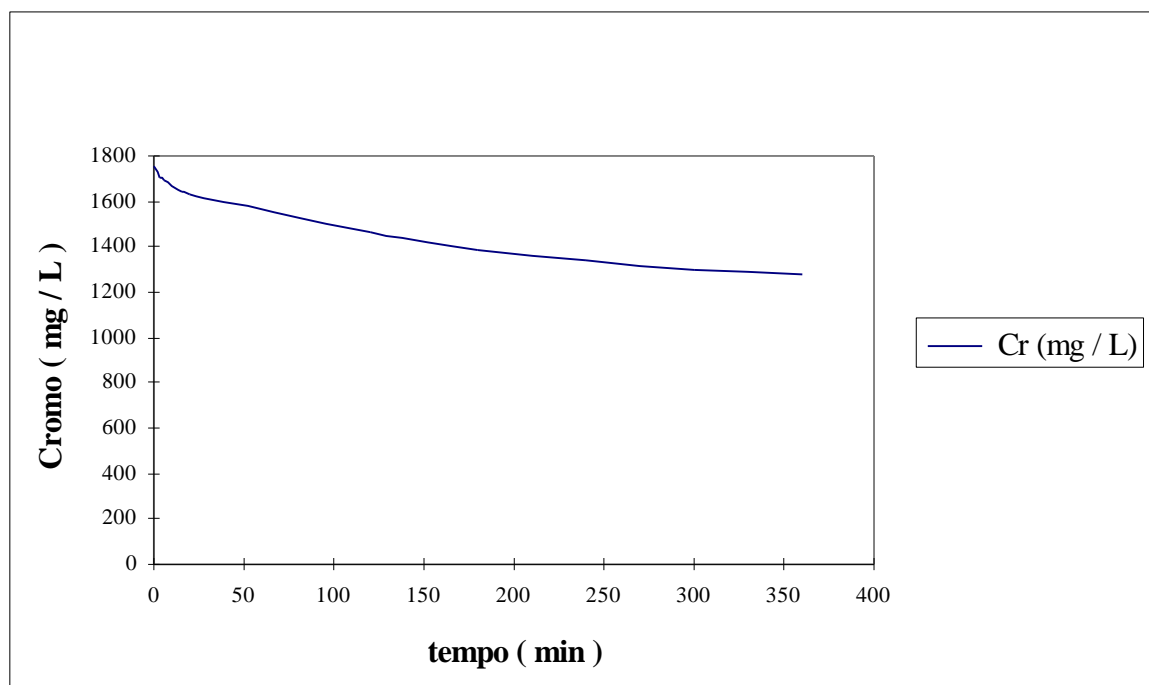


Figura 4.17 : Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 5 .

### Experimento Batelada 6.

Este experimento consistiu na imersão de 10 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 300 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 38,80 mg Cr / g biomassa.

Os elementos cálcio, cobre, ferro e zinco, não foram analisados devido a limitações técnicas.

O resultado deste experimento é apresentado na figura 4.18 .

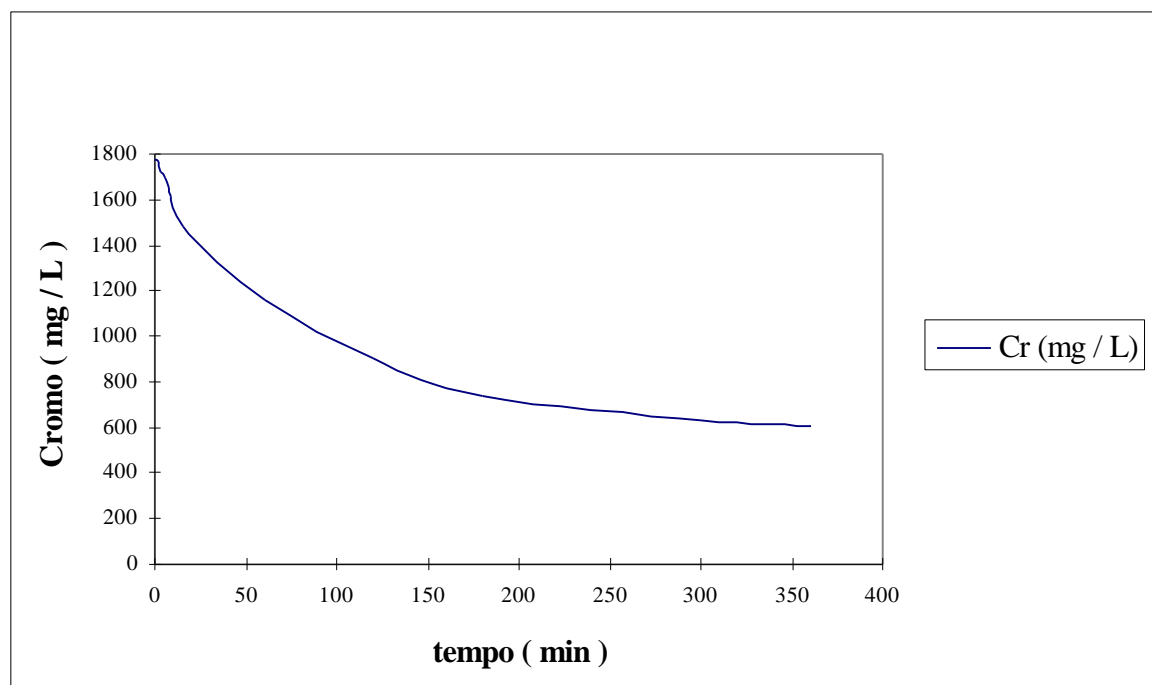


Figura 4.18 : Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 6 .



### Experimento Batelada 7.

Este experimento consistiu na imersão de 5 g de biomassa, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, em 250 mL de efluente de banho de curtimento.

Após 12 horas verificou-se a remoção de 41,20 mg Cr / g biomassa.

Os elementos cálcio, cobre, ferro e zinco, não foram analisados devido a limitações técnicas.

O resultado deste experimento é apresentado na figura 4.19 .

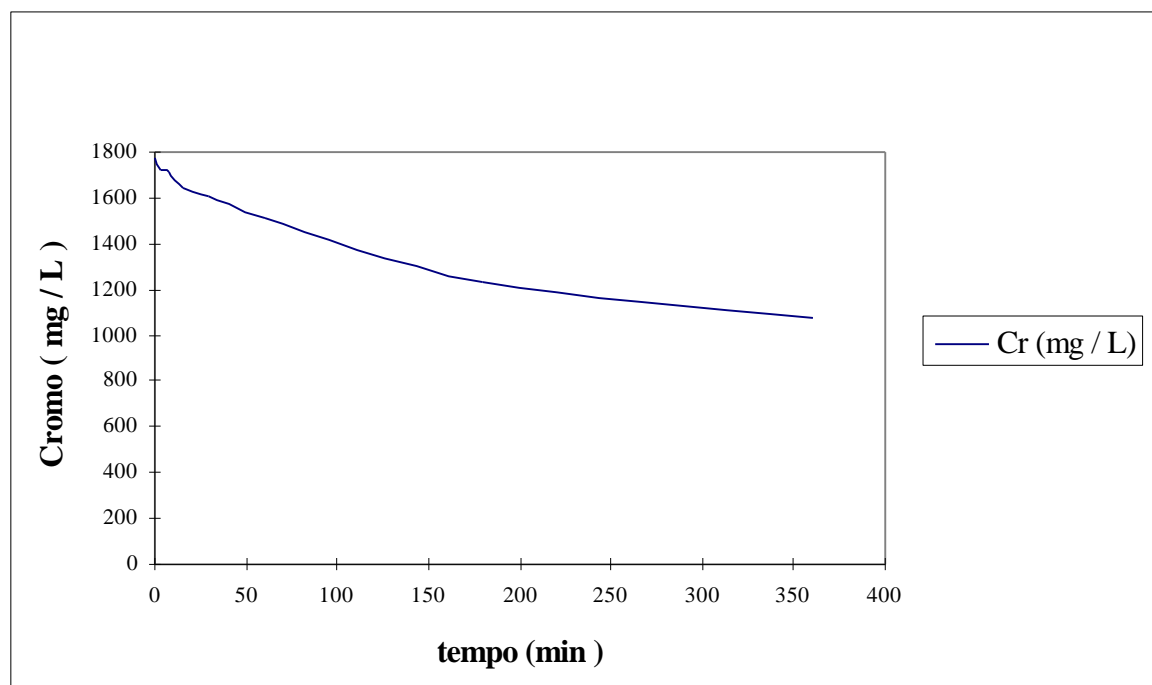


Figura 4.19 : Remoção de cromo ao longo do experimento Batelada 7 .

A primeira fase dos experimentos em batelada proporcionou um panorama do comportamento da biomassa em relação ao efluente.

Foi constatada a capacidade da biomassa de remover totalmente do efluente, os metais Cu, Fe, e Zn, em concentrações iniciais na faixa de 20 a 50 mg / L.

Esses metais deixaram de ser detectados por análises de espectrofotometria de absorção atômica, em menos de dez minutos de contato entre biomassa e efluente.

Constatou-se que a capacidade de remoção metálica da biomassa, aumenta com o aumento da concentração inicial de metal em solução, até um valor limite.

Constatou-se que a capacidade de remoção da biomassa varia com a relação ( quantidade de efluente / quantidade de biomassa ). Assim, para um mesmo efluente e uma mesma biomassa, à medida em que for aumentado o volume de efluente em relação à quantidade de biomassa, verificam-se aumentos na quantidade de metal removido por grama de biomassa. No entanto, esses aumentos diminuem à medida que a capacidade de remoção metálica da biomassa se aproxima de seu limite.

Por outro lado, aumentos no volume de efluente em contato com uma quantidade fixa de biomassa, apesar de causarem aumentos na quantidade de metal removido por quantidade de biomassa, têm como consequência aumentos das concentrações metálicas no equilíbrio.

Da análise dos resultados obtidos em relação a esses dois efeitos opostos, chegou-se à conclusão que na fase de experimentos em funcionamento contínuo dever-se-ia utilizar como ponto de partida uma relação ( mL de efluente / g de biomassa ) em torno de 50:1 .

Verificou-se que a secagem a 70° C realizada pelo fornecedor, não proporciona a remoção total de umidade, e portanto rigorosamente as capacidades de biossorção calculadas estão aquém dos valores reais.

No entanto decidiu-se não realizar secagens adicionais, para evitar efeitos nocivos aos sítios de bioadsorção.

Além disso, em condições reais de utilização seria oneroso manter grandes quantidades de biomassa totalmente livres de umidade.

Observe-se ainda, que se estes experimentos tivessem sido realizados em “ shaker ”, a remoção de metal pela biomassa teria sido mais rápida no início dos experimentos, e provavelmente maior no final dos experimentos. No entanto, o maior objetivo da pesquisa foi avaliar a viabilidade da aplicação da bioadsorção no tratamento de efluentes de curtumes, por isso foram adotadas as condições mais desfavoráveis.

#### 4.2 - Obtenção da Isoterma de Langmuir

Nesta etapa dos experimentos, foram obtidas cinco curvas de adsorção, cujos valores de concentração de equilíbrio (  $C_{eq}$  ) e quantidade de metal removido por massa de adsorvente no equilíbrio (  $q$  ), proporcionaram a obtenção da Isoterma de Langmuir.

Com os dados fornecidos pelas curvas de adsorção também foram construídos gráficos relacionando a remoção de cromo com a concentração inicial do mesmo no efluente.

Cada curva de adsorção foi obtida pela imersão de 10 g de biomassa em 300 mL de efluente com diferentes concentrações de cromo.

No desenvolvimento da expressão da Isoterma de Langmuir é assumido que o soluto é removido em uma camada monomolecular na superfície do adsorvente.

A expressão é dada por :

$$q = \frac{K Q C}{(1 + K C)} \quad (\text{Equação 4.2.1})$$

Sendo que :

$q$  : representa a razão entre a massa de soluto adsorvida ( mg ), e a massa de adsorvente ( g ).

$K$ : representa a constante de equilíbrio (  $\text{cm}^3$  de adsorvente / mg de adsorbato ).

$C$ : representa a concentração de equilíbrio do soluto ( mg / L ).

$Q$ : é uma constante que representa a máxima cobertura alcançada pela monocamada, por unidade de peso de adsorvente, ( mg de adsorbato / g de adsorvente ).

A equação da Isoterma de Langmuir pode ser reescrita na forma linear:

$$1/q = 1/KQ \cdot 1/C + 1/Q \quad (\text{Equação 4.2.2})$$

Logo, um gráfico de  $1/q$  versus  $1/C$  permite a determinação dos parâmetros  $K$  e  $Q$ , a partir dos coeficientes angular e linear ( intersecção com o eixo das ordenadas ), respectivamente ( Ramalho, R. S. , 1977 ).

As curvas de adsorção obtidas experimentalmente são apresentadas nas figuras 4.20 a 4.23, e as duas formas da Isoterma de Langmuir nas figuras 4.24 e 4.25.

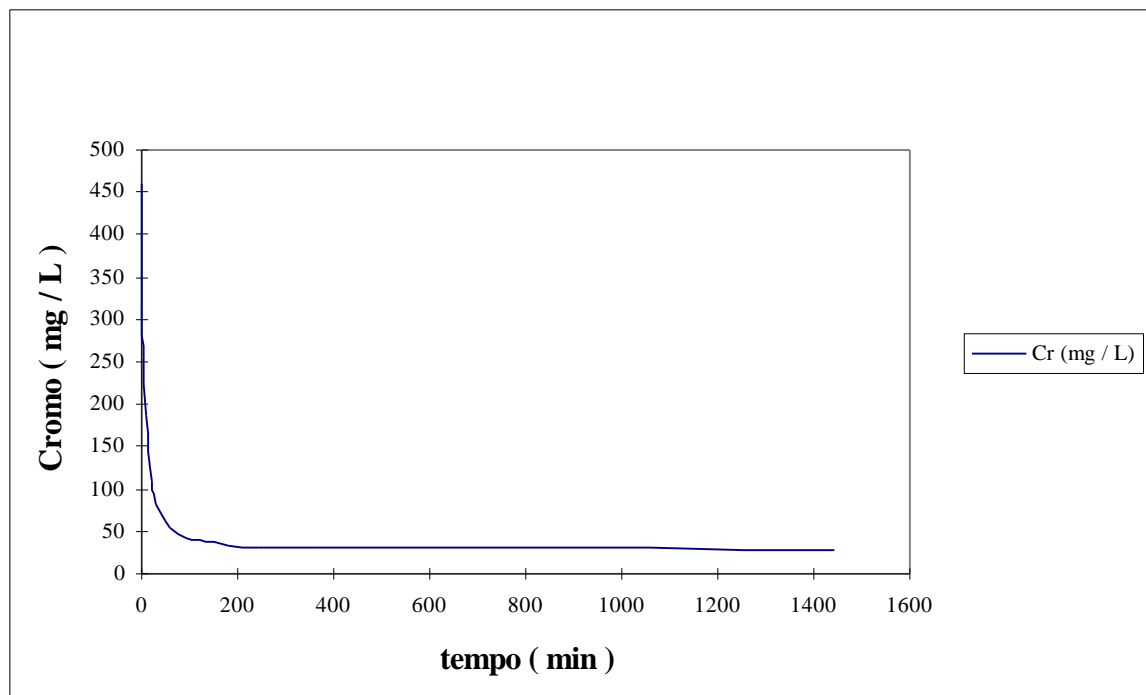


Figura 4.20 : Curva de adsorção 1 .

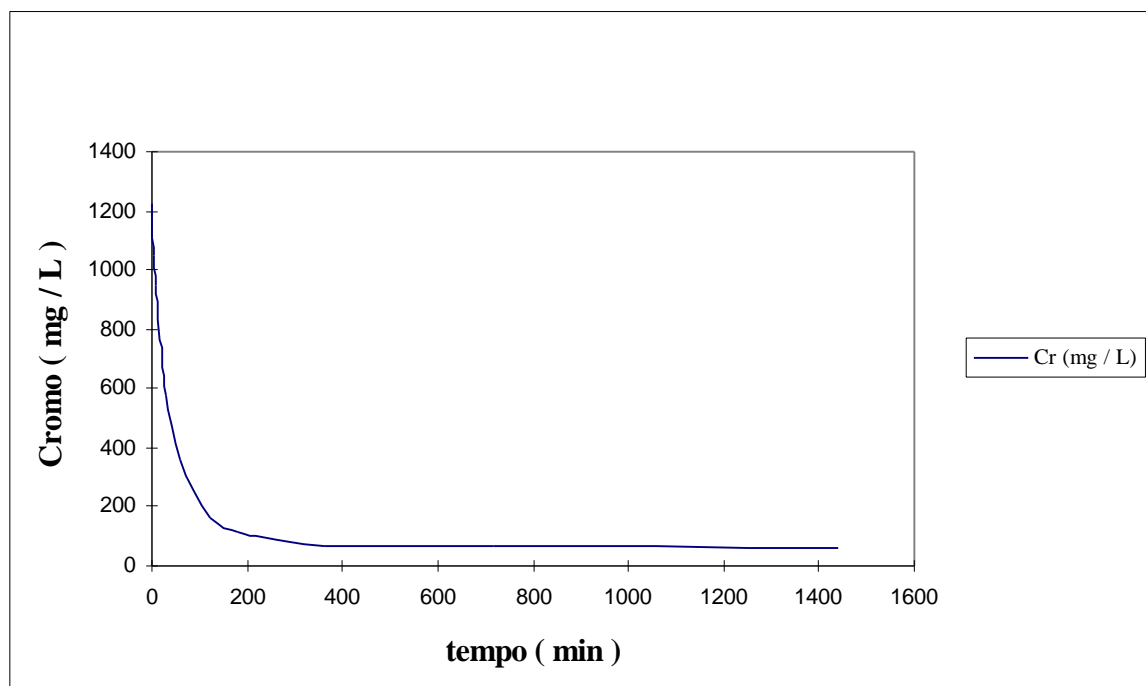


Figura 4.21 : Curva de adsorção 2 .

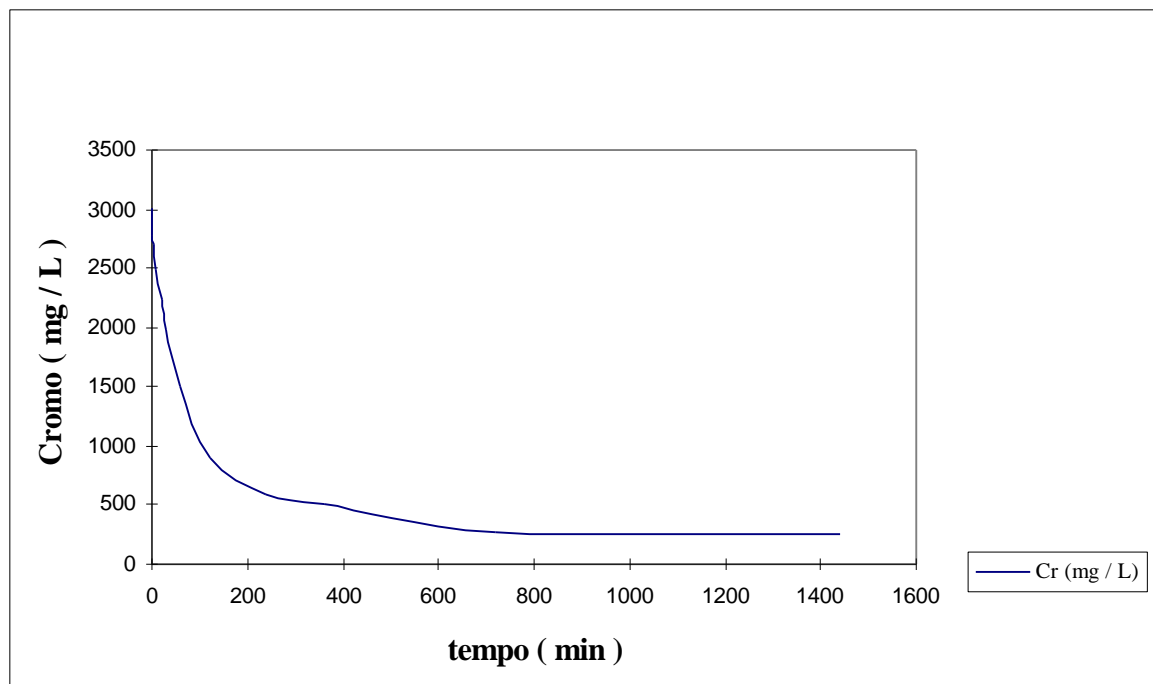


Figura 4.22 : Curva de adsorção 3 .

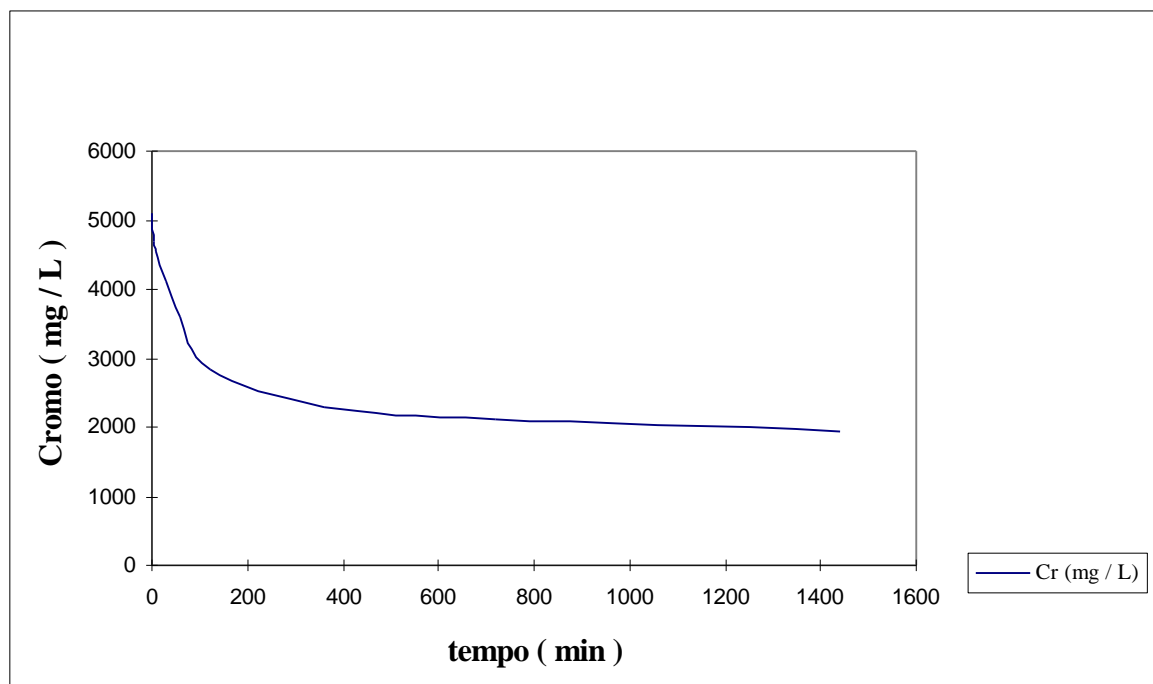


Figura 4.23 : Curva de adsorção 4 .

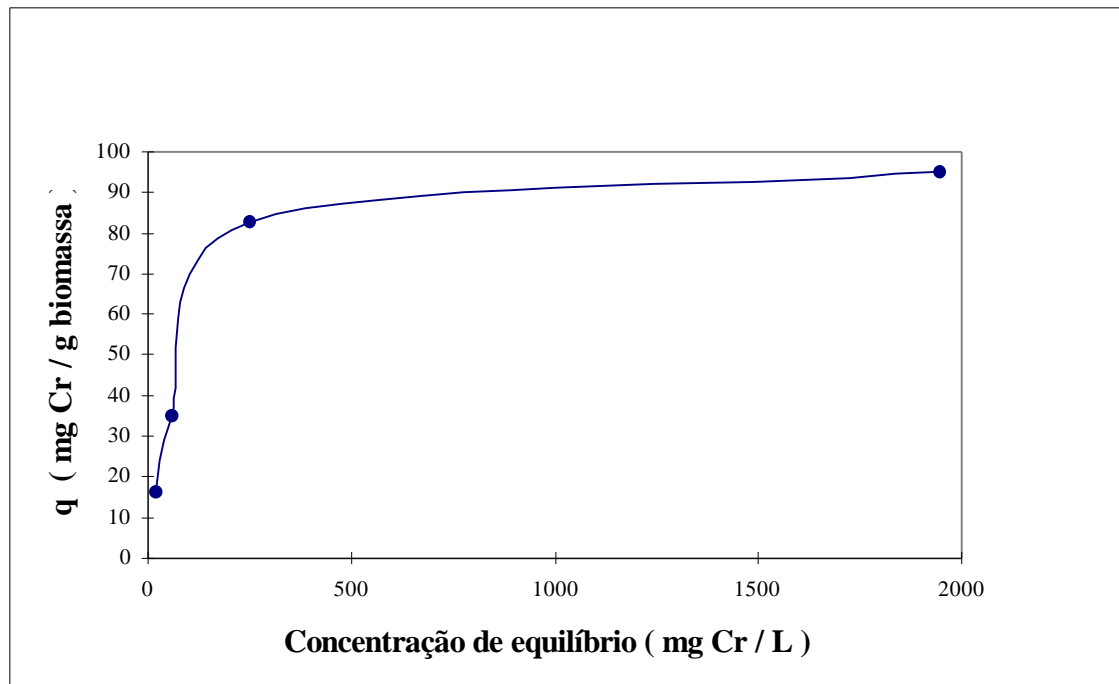


Figura 4.24 : A Isoterma de Langmuir obtida, com os dados de equilíbrio, das curvas de adsorção .

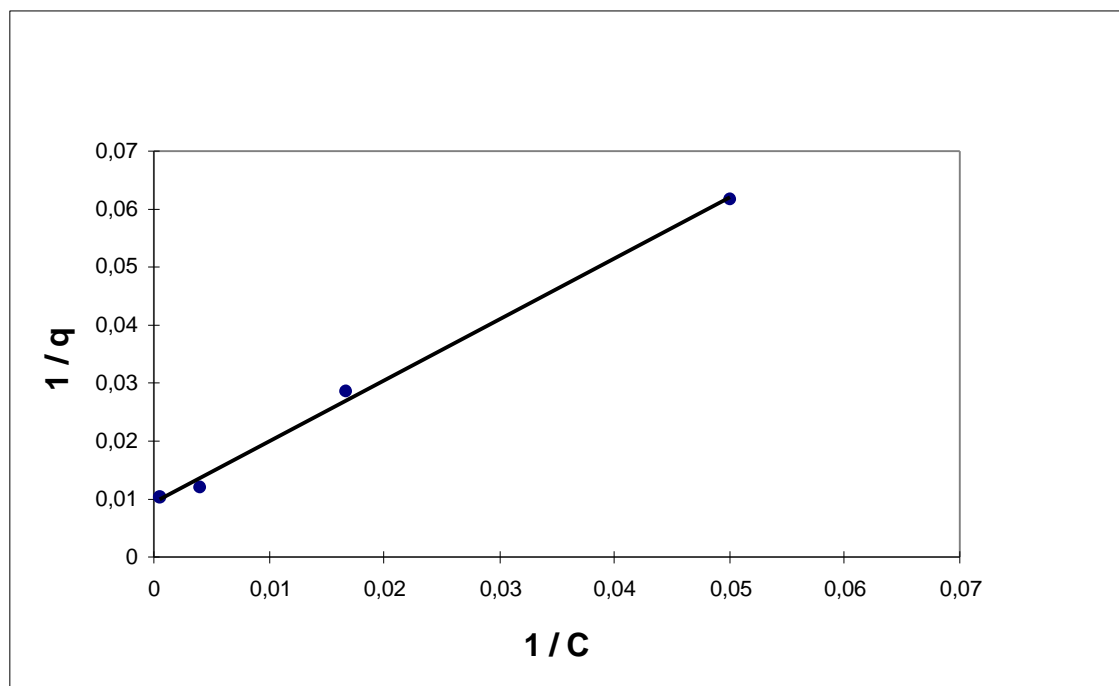


Figura 4.25 : A forma linear da Isoterma de Langmuir obtida.

A regressão linear da reta apresentada na figura 4.25 apresentou os seguintes resultados:

Sendo a expressão genérica da reta  $y = a + b.X$  ,

$a = 9,4336 \cdot 10^{-3}$  ( intersecção com o eixo das ordenadas ) ,

$b = 1,0537$  ( inclinação ) ,

$r = 0,9985$  ( coeficiente de correlação ) .

De acordo com a equação 4.2.2 :  $1 / q = 1 / KQ \cdot 1 / C + 1 / Q$

Então :  $1 / Q = 9,4936 \cdot 10^{-3}$

Logo :  $Q = 105,3341$  ( mg Cr / g biomassa )

Sendo ainda,  $1 / KQ = 1,0537$

Então :  $K = 9,0098 \cdot 10^{-3}$

Substituindo-se esses valores na equação 4.1, obtém-se a seguinte expressão para a Isoterma de Langmuir :

$$q = \frac{0,9490}{( 1 + 0,0091 C )} \quad ( \text{Equação 4.2.3} )$$



### 4.3 - O Limite de Remoção de Cromo em Função da Concentração Inicial

Colocando-se em um gráfico os dados de concentrações iniciais de cromo e de remoção de cromo no equilíbrio, obtidos das curvas de adsorção ( figuras 4.20 a 4.23 ), obtém-se a curva:

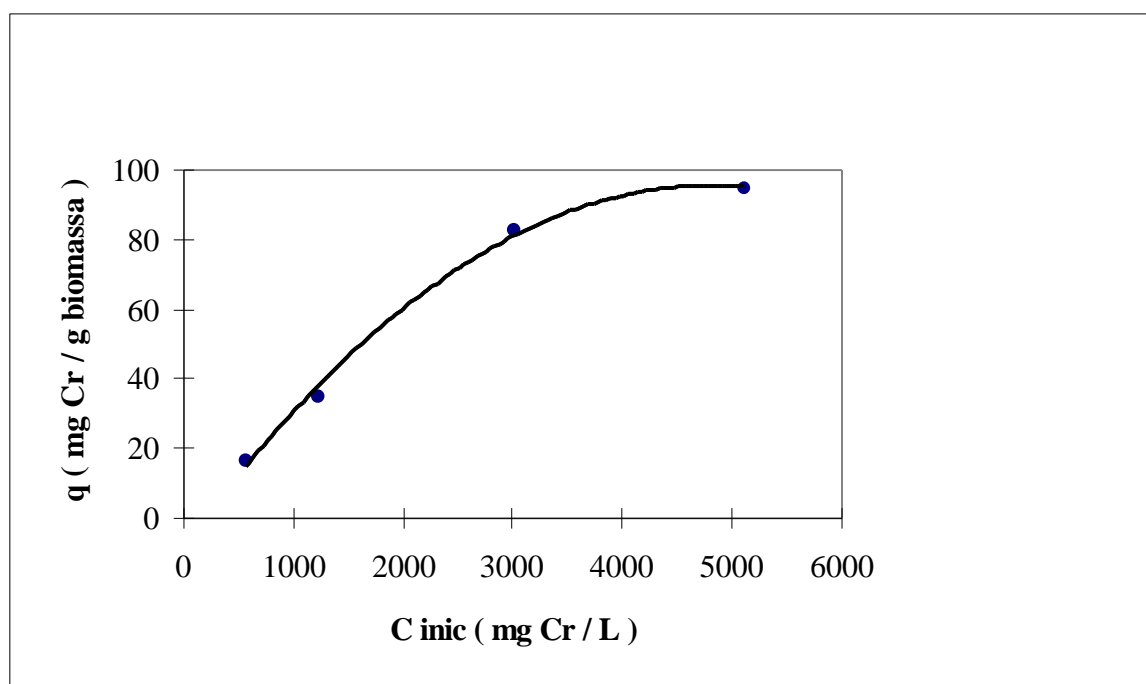


Figura 4.26 : Concentração inicial de cromo *versus* remoção de cromo no equilíbrio.

Sendo a expressão aproximada dessa curva dada por:

$$q = -4 \cdot 10^{-6} C^2 + 0,043 C - 7,937 \quad (\text{Equação 4.2.4})$$

A derivada dessa curva é dada por:

$$dq / dC = -8 \cdot 10^{-6} C + 0,043$$

No limite de biossorção, a biomassa já não apresenta variações de remoção, com a variação da concentração inicial, logo:

$$dq / dC = 0 = -8 \cdot 10^{-6} C + 0,043$$

Então:

$$C_{\text{limite}} = 5375 \text{ mg Cr / L .}$$

Substituindo-se esse valor de concentração na equação 4.2.4, obtém-se o valor da remoção limite, ou máxima, de cromo.

$$q_{\text{limite}} = 107,63 \text{ mg Cr / g biomassa}$$

Esse valor difere em muito pouco ( 2,17 % ), do valor de remoção máxima de cromo obtido através da constante “ Q ”, da Isoterma de Langmuir.

Essa pequena diferença atesta a representatividade dos dados experimentais obtidos ao longo dos experimentos.

O formato de hipérbole retangular da Isoterma de Langmuir obtida, é característico de processos de adsorção de íons metálicos em solução ( Macaskie , 1991 ).

Mais que isso, a ótima adequação dos resultados experimentais à Isoterma de Langmuir, indica que a biossorção de cromo pela biomassa utilizada, se dá em uma monocamada superficial, uma vez que o modelo de Langmuir tem como premissa a adsorção em monocamada.

Esse resultado é bastante significativo e promissor, pois sugere que quando a biomassa tiver que ser descartada, um forte banho ácido poderia remover quaisquer resquícios de metal em sua superfície, evitando assim, que a própria biomassa venha a se tornar um problema de disposição.

Além disso, os resultados parecem sugerir que as altas concentrações de diversos íons presentes no efluente não interferiram significativamente na remoção de cromo pela biomassa.

Provavelmente isso seja devido em parte, à alta complexação do cromo, proporcionada pela presença do ânion formiato no efluente, porém as interações intensas entre o cromo e compostos orgânicos das paredes celulares da biomassa, parecem ter sido o fator preponderante no comportamento observado.

A pouca interferência da alta concentração de  $\text{Ca}^{+2}$ , está de acordo com relatos de Volesky ( 1990 ), com relação à baixa afinidade de biossorventes por  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .

Já a baixa interferência dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , não é surpreendente, uma vez que sendo as macroalgas organismos marinhos, é natural que suas paredes celulares apresentem composição química apta a resistir às agressões de elementos presentes em grandes concentrações na água do mar, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

#### 4.4 - Experimentos em Contínuo

Os experimentos em funcionamento contínuo foram realizados com o equipamento apresentado na figura 3.1 .

No procedimento usual na construção de gráficos de colunas de adsorção, adotam-se como “ tempo = 0 ” o momento em que o efluente começa a sair da coluna. Entretanto, com o intuito de ilustrar também a interação entre biomassa e efluente durante o enchimento de cada coluna ( período compreendido entre o momento em que o efluente entra em contato com a biomassa e o momento em que o efluente começa a sair da coluna ), nos gráficos a seguir foi adotado como “ tempo = 0 ” o momento em que o efluente entrou em contato com a biomassa na base de cada coluna.

Na amostragem dos experimentos em contínuo, a primeira amostra era retirada quando o efluente alcançava a base da coluna, a segunda amostra era retirada quando o

efluente alcançava a metade da coluna, e daí em diante as amostras eram retiradas na saída da coluna.

Para construir-se os gráficos na forma usual basta ignorar os dados das duas primeiras amostras de cada coluna.

Inicialmente pretendia-se operar com a vazão de 10 mL / min nos experimentos em contínuo, no entanto a variabilidade de desempenho apresentada pela bomba disponível, impossibilitou o emprego da mesma vazão em todos os experimentos.

#### Experimento em Contínuo 1:

Neste experimento foram utilizados 30 g de biomassa “nova” e sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, para cada coluna.

Foram submetidos à biossorção 4480 mL de efluente de banho de curtimento filtrado.

A vazão média foi 9,8 mL / min.

A concentração inicial de cromo no afluente era 874 mg / L. A concentração de cromo no “ponto mínimo” da coluna 1, chegou a 323 mg / L, redução de 63 %. A concentração de cromo no “ponto mínimo” da coluna 2, chegou a 165 mg / L, redução em relação ao afluente de 81 %. A concentração de cromo no “ponto mínimo” da coluna 3, chegou a 104 mg / L, redução em relação ao afluente de 88 %. A concentração final de cromo no efluente tratado foi 128 mg / L, o que significou uma redução, em relação ao afluente no início do experimento, de 85 %.

A concentração inicial de cobre no efluente era 14 mg / L.

Não foi detectado cobre na saída da coluna 1 , ao longo de todo o experimento, o que significou que todo o cobre do efluente foi removido na coluna 1.

A concentração inicial de zinco no efluente era 20 mg / L.

Não foi detectado zinco na saída da coluna 1 , ao longo de todo o experimento, o que significou que todo o zinco do efluente foi removido na coluna 1.

O pH inicial do efluente era 3,9 , sendo o pH final do efluente tratado 6,4 .

Este experimento demonstrou claramente a possibilidade de utilização da biomassa, para a remoção de cromo de efluentes de banho de curtimento sem pré-tratamento. Não sendo necessário nem mesmo um ajuste de pH , pois o efluente de banho de curtimento situa-se na faixa de 3 a 4 .

As figuras 4.27 a 4.29 , apresentam os resultados obtidos, quanto à remoção de cromo.

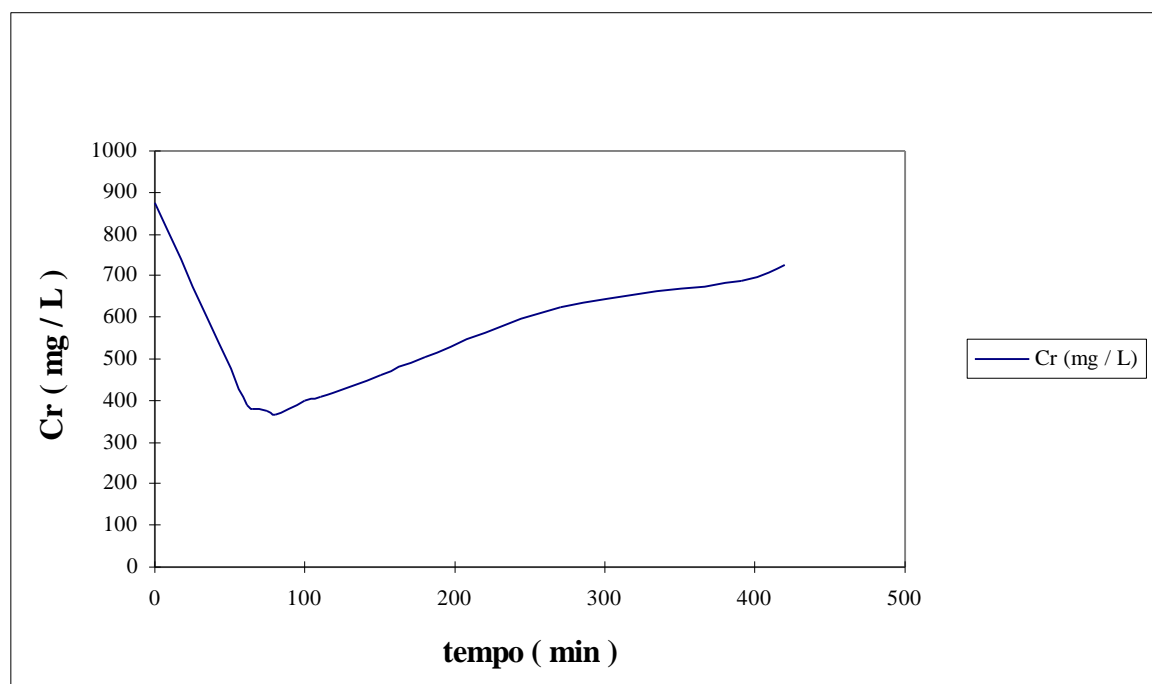


Figura 4.27 : O desempenho da coluna 1 , com relação à remoção de cromo.

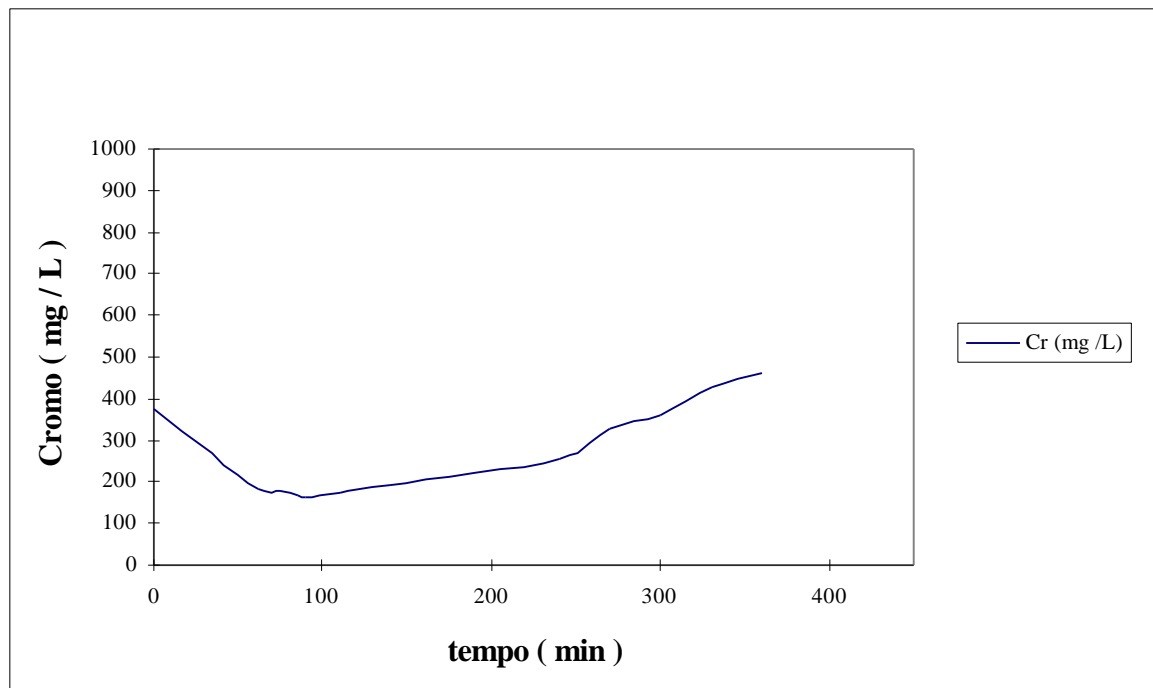


Figura 4.28 : O desempenho da coluna 2 , com relação à remoção de cromo .

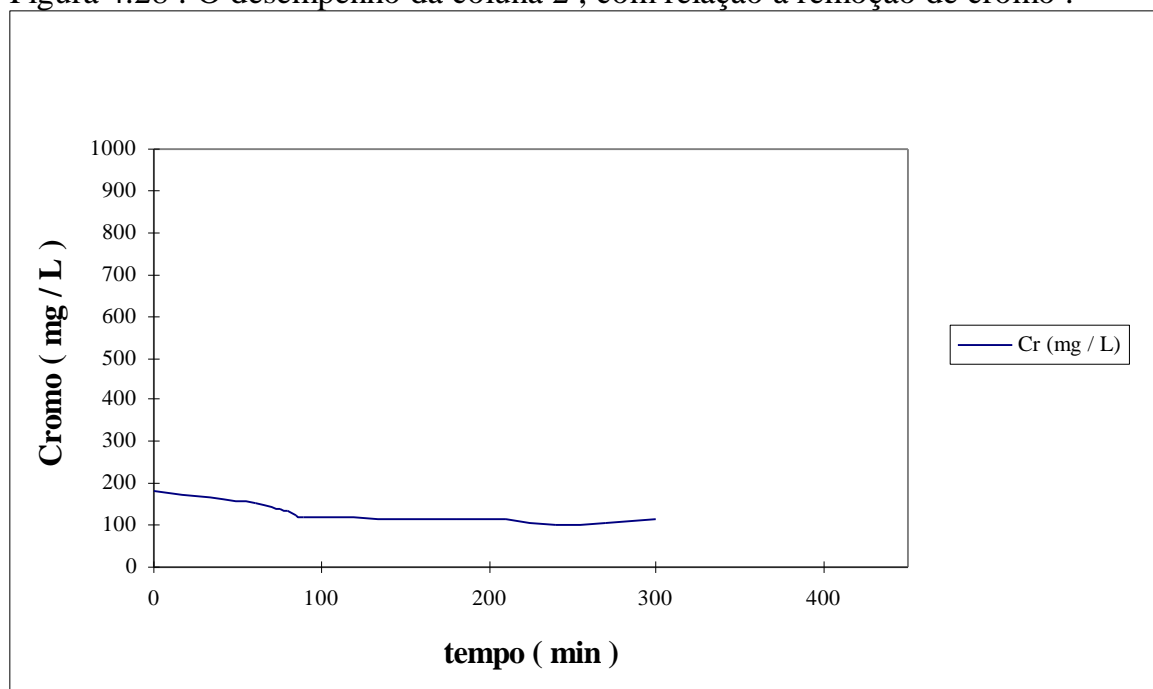


Figura 4.29 : O desempenho da coluna 3 , com relação à remoção de cromo .

## Experimento em Contínuo 2:

Neste experimento foi utilizada a biomassa empregada no experimento “Contínuo 1”, regenerada.

O ensaio de regeneração consistiu na imersão da biomassa em 1,6 L de uma solução de ácido clorídrico 1,5 % em volume, durante 48 horas.

Foram utilizados, na biossorção, 4500 mL de efluente de banho de curtimento filtrado.

A vazão média foi 9,1 mL / min .

A concentração inicial de cromo no afluente era 899 mg / L. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 1, chegou 828 mg / L ; redução de 8 % . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 2, chegou a 494 mg / L ; redução de 45 % em relação ao afluente. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 3, chegou a 500 mg / L ; redução de 44 % em relação ao afluente .

A concentração final de cromo no efluente tratado foi 706 mg / L ; o que significou uma redução, em relação ao efluente no início do experimento, de 21 % .

A concentração inicial de cobre no efluente era de 28 mg / L. A concentração de cobre no ponto mínimo da coluna 1 chegou a 4 mg / L ; redução de 85 % . A concentração de cobre no ponto mínimo da coluna 2, manteve-se em 4 mg / L. A concentração de cobre no ponto mínimo da coluna 3, aumentou a 5 mg / L.

A concentração final de cobre no efluente tratado, foi de 8 mg / L ; redução de 71 % em relação ao efluente no início do experimento .

Este experimento demonstrou que o processo empregado para a regeneração da biomassa não foi eficiente.

As figuras 4.30 a 4.35 apresentam os resultados obtidos.

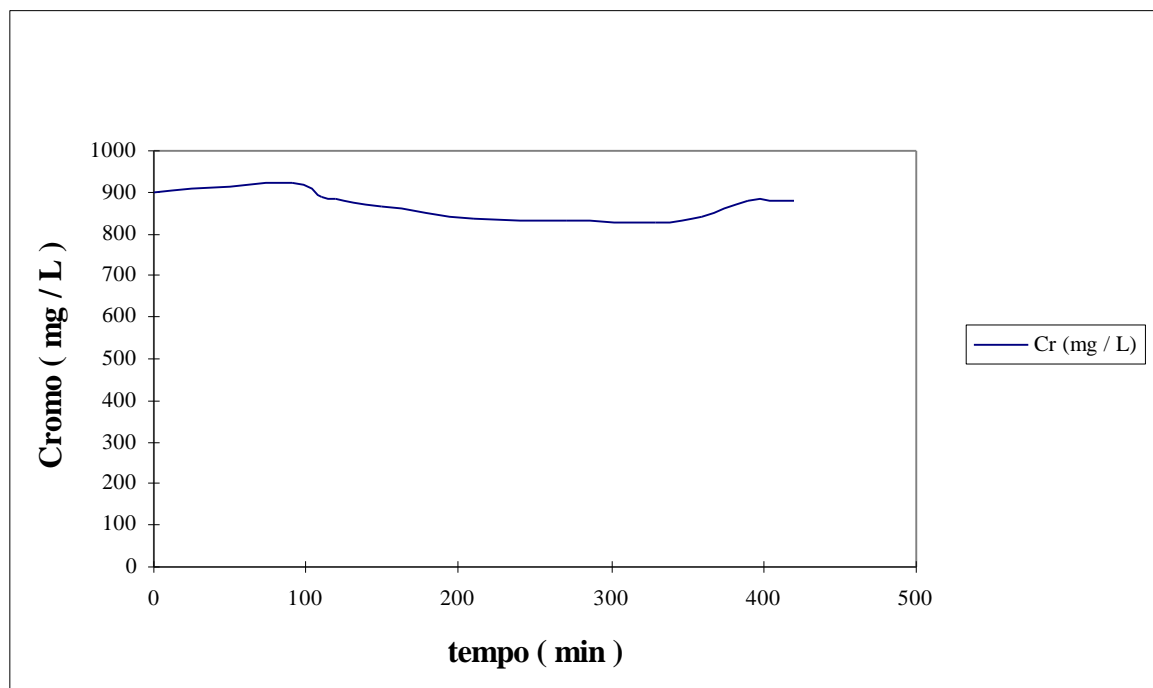


Figura 4.30 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.



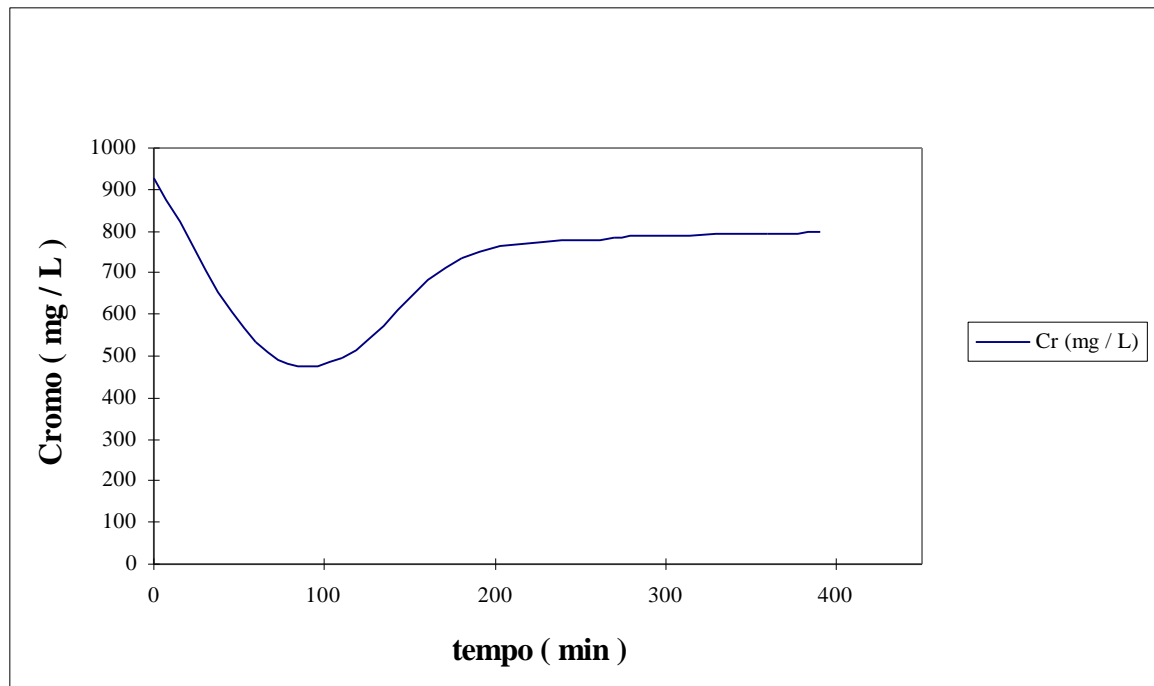


Figura 4.31 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

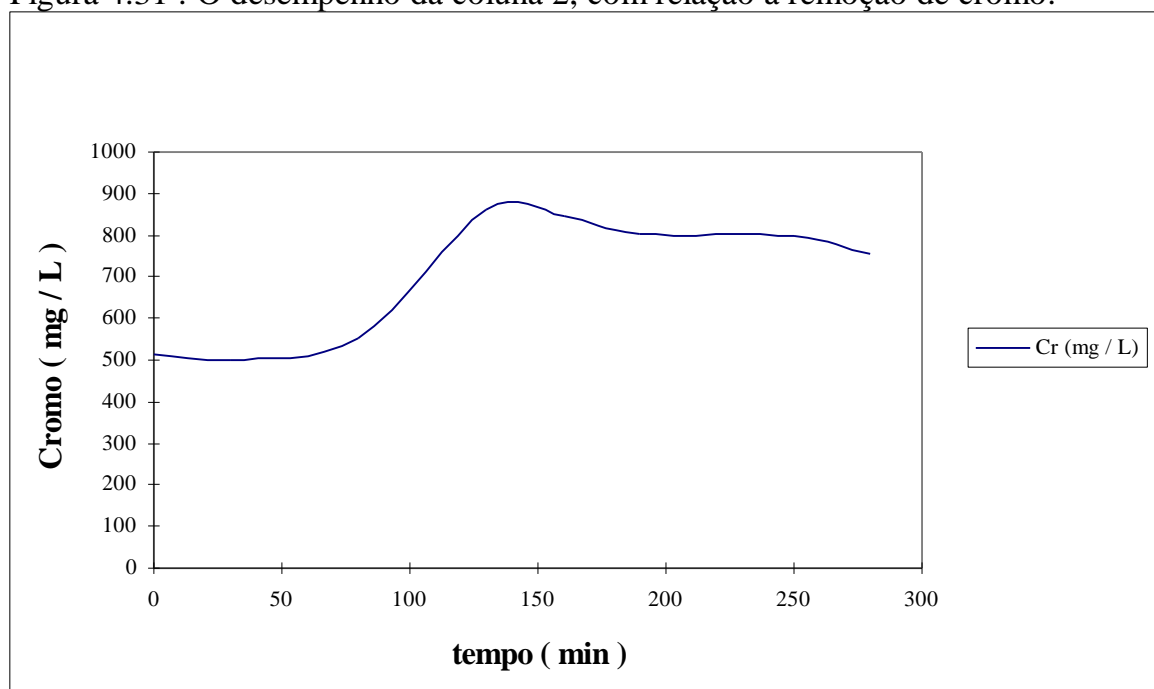


Figura 4.32 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

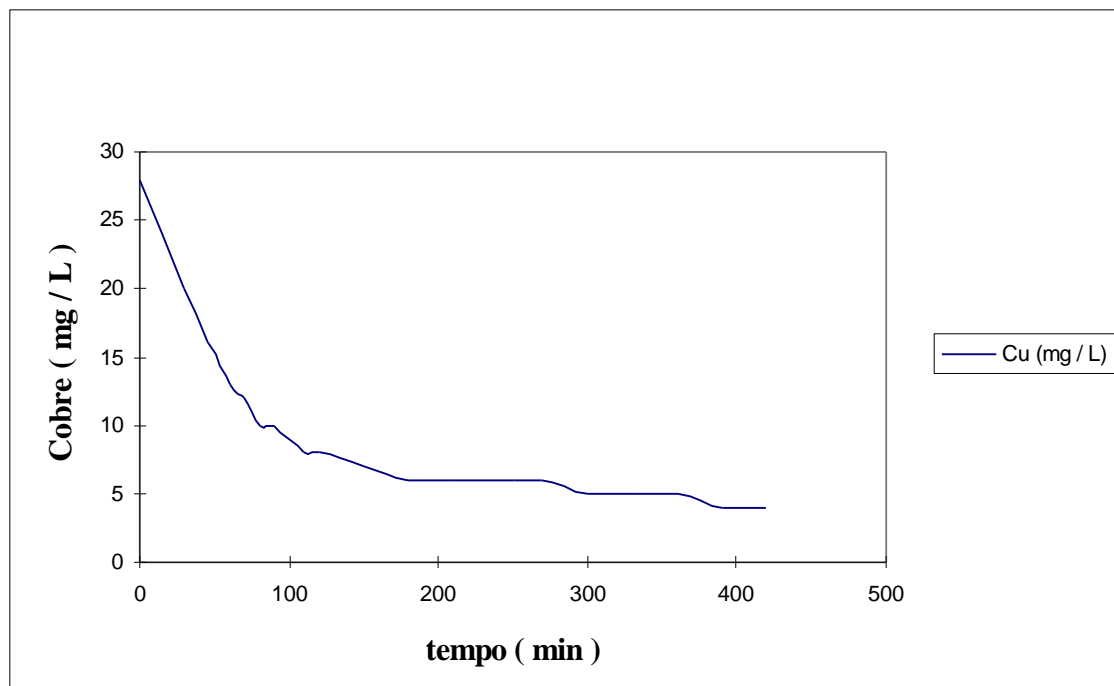


Figura 4.33 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cobre.

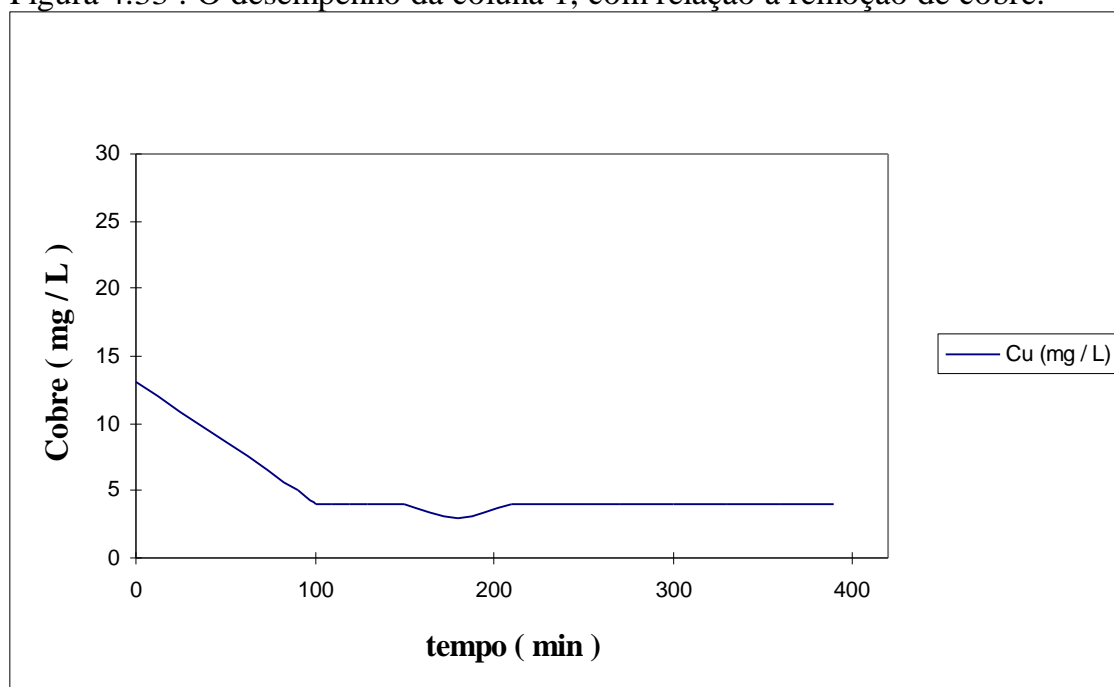


Figura 4.34 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cobre.

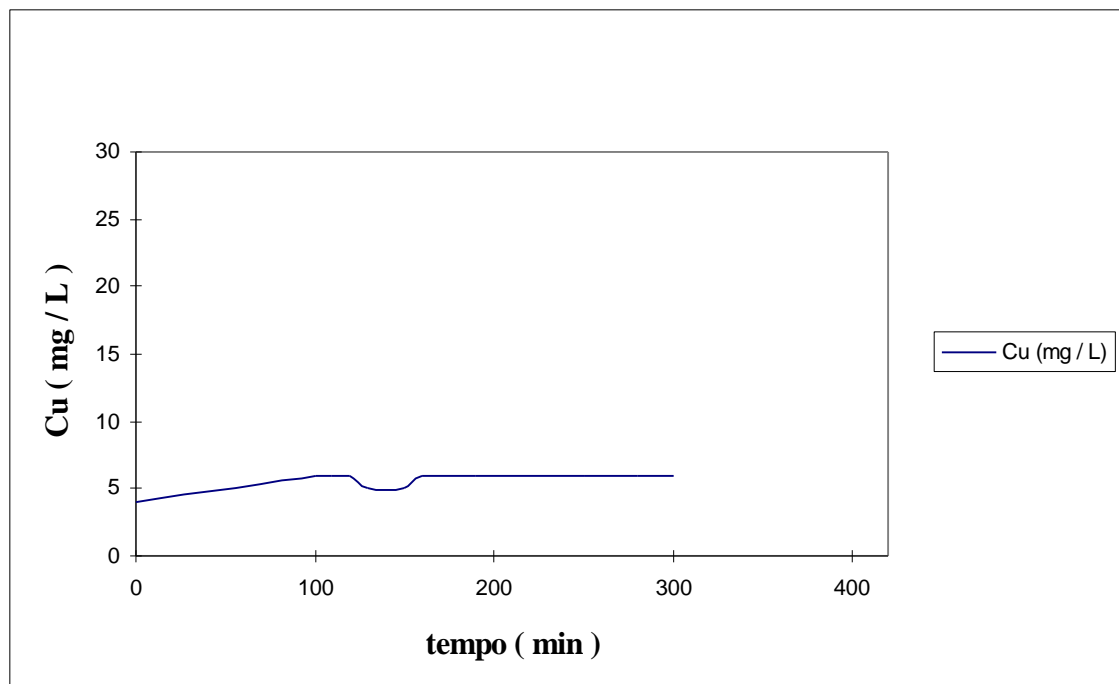


Figura 4.35 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cobre.

### Experimento em Contínuo 3:

Neste experimento foi utilizada a mesma biomassa empregada nos experimentos anteriores, regenerada.

O ensaio de regeneração consistiu na lavagem da biomassa de cada coluna, separadamente, com 1,6 L de ácido nítrico a 2 % em volume, durante 48 horas.

Foram utilizados 4500 ml de efluente de banho de curtimento, filtrado.

A vazão média foi 10 ml / min.

A concentração inicial de cromo no efluente era 897 mg / L.

A concentração de cromo no efluente ao fim do experimento foi 792 mg / L, o que significou uma redução de apenas 11 % .

A concentração inicial de cobre no efluente era 9 mg / L.

Não foi detectado cobre na saída da primeira coluna, ao longo de todo o experimento.

O pH inicial do efluente era 3,47 , e o pH do efluente tratado foi 2,47 .

Este experimento pareceu sugerir que o ácido nítrico é menos eficiente na regeneração da biomassa, que o ácido clorídrico. Além disso, o aumento da acidez em relação ao ensaio de regeneração anterior parece ter apresentado efeito negativo.

Neste experimento verificou-se uma grande oscilação nos dados obtidos para a remoção de cromo. Devido à pouca confiabilidade desses dados não serão apresentados gráficos.

#### Experimento em Contínuo 4:

Neste experimento foi utilizada a mesma biomassa empregada nos experimentos anteriores, regenerada.

O ensaio de regeneração consistiu na imersão da biomassa de cada coluna, separadamente, em 1,6 L de uma solução de ácido clorídrico a 2 % em volume, durante 48 horas.

Foram utilizados, no ensaio de biossorção, 3500 mL de efluente de banho de curtimento, filtrado.

A vazão média foi 9,7 mL / min:

Concentração inicial de cromo no efluente era 893 mg / L .

Não houve redução na concentração de cromo no efluente, ao longo do experimento.

A concentração inicial de cobre no efluente era 5 mg / L.

Não foi detectado cobre na saída da C1, ao longo de todo o experimento.

O pH inicial do efluente foi 3,47 , e o pH final do efluente foi 2,47 .

Este experimento, bem como os dois anteriores, sugeriu que o cobre liga-se a sítios ativos diferentes dos sítios aos quais o cromo se liga, e que o cromo liga-se à biomassa muito mais intensamente que o cobre.

Neste experimento verificou-se uma grande oscilação nos dados obtidos para a remoção de cromo. Devido à pouca confiabilidade não serão apresentados gráficos.

Os experimentos “Contínuo 2”, “Contínuo 3”, e “Contínuo 4” demonstraram que a maior dificuldade na utilização da biomassa como bioissorvente no tratamento de efluentes contendo cromo, está na regeneração da mesma.

A grande perda de eficiência de bioissorção de cromo pela biomassa, após sua primeira utilização, foi atribuída a dois fatores, principalmente:

- A intensidade das ligações formadas entre o cromo e os grupos carboxila e amina, da superfície da biomassa, dando origem a complexos orgânicos muito estáveis, semelhantes aos que são formados no processo de curtimento.

- O ataque dos sítios de bioissorção pela acidez da solução usada no ensaio de regeneração.

Um fato a ser observado, foi a liberação de substância de tonalidade marrom pela biomassa, principalmente ao longo de sua primeira utilização. Esse material tanto pode ser constituído apenas por impurezas depositadas sobre a biomassa, como também pode ser, em parte constituído por células superficiais, ricas em compostos de iodo e em sítios ativos de bioissorção, arrastadas pelo fluxo de efluente ao longo do experimento.

#### Experimento em Contínuo 5:

Neste experimento foram utilizados 30 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, para cada coluna.

Foram utilizados 3000 mL de efluente de banho de curtimento, filtrado.

A vazão média foi 6,9 mL / min.

A concentração de cromo no efluente era 3335 mg / L. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 1, chegou a 2675 mg / L ; redução de 19 % . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 2, chegou a 1604 mg / L ; redução de 52 % em relação ao afluente. A concentração de cromo no ponto mínimo da Coluna 3, chegou a 1109 mg / L ; redução de 66 % em relação ao afluente.

A concentração de cromo no efluente, ao final do experimento foi 1301 mg / L ; redução de 61 % em relação ao afluente no início do experimento.

A concentração inicial de cobre no efluente era de 23 mg / L.

Não foi detectado cobre na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

A concentração inicial de zinco no efluente era 21 mg / L.

Não foi detectado zinco na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

O pH inicial do efluente era 4,25 , e o pH final do efluente foi 6,45 .

O experimento “Contínuo 5” corroborou a possibilidade de utilização da biomassa *Sargassum sp.* para a remoção de cromo de efluentes dos banhos de curtimento.

No entanto, as altas concentrações de cromo dos efluentes de banhos de curtimento, tornariam necessárias grandes quantidades de biomassa para proporcionar a redução das concentrações de cromo aos níveis tolerados pela legislação, para emissão em cursos de água ( 1 a 2 mg Cr<sup>+3</sup> / L ).

Isso sugere que a inserção de uma operação de bioissorção, imediatamente à saída do efluente do banho de curtimento, provavelmente não seja a melhor maneira de utilização da bioissorção no processo de tratamento de efluentes de curtumes.

Um fato importante observado nos experimentos “Contínuo 1” e “Contínuo 5” foi a desproporcionalidade entre os tempos de máxima remoção das três colunas, em

um mesmo experimento, quando da utilização de biomassa “nova”. Essa diferença foi atribuída à diferença de pH de operação entre as três colunas. Sendo a diferença de pH, constatada, entre as três colunas, atribuída à dissolução e ao arraste de impurezas depositadas na superfície da biomassa.

Outra fato constatado no experimento “Contínuo 5”, foi a liberação de cálcio ao longo da biossorção.

As figuras 4.36 a 4.41 evidenciam a relação direta entre a adsorção de metais e a dessorção de cálcio.

Observe-se que os tempos de máxima adsorção de cromo correspondem aos de máxima dessorção de cálcio.

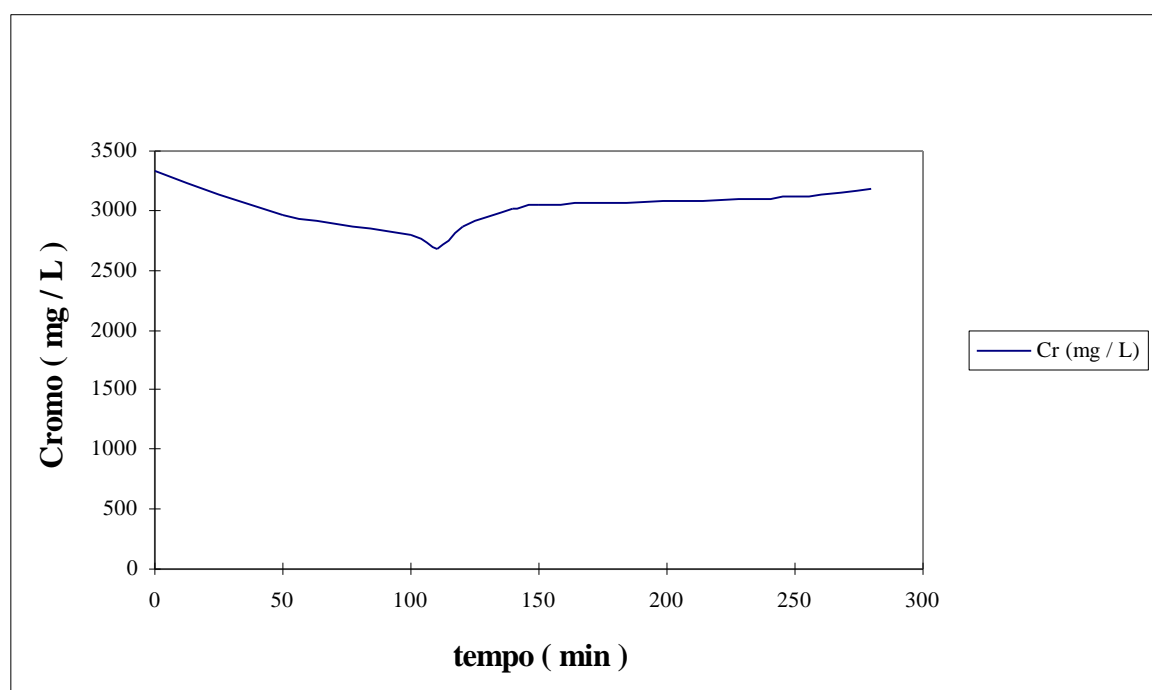


Figura 4.36 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.



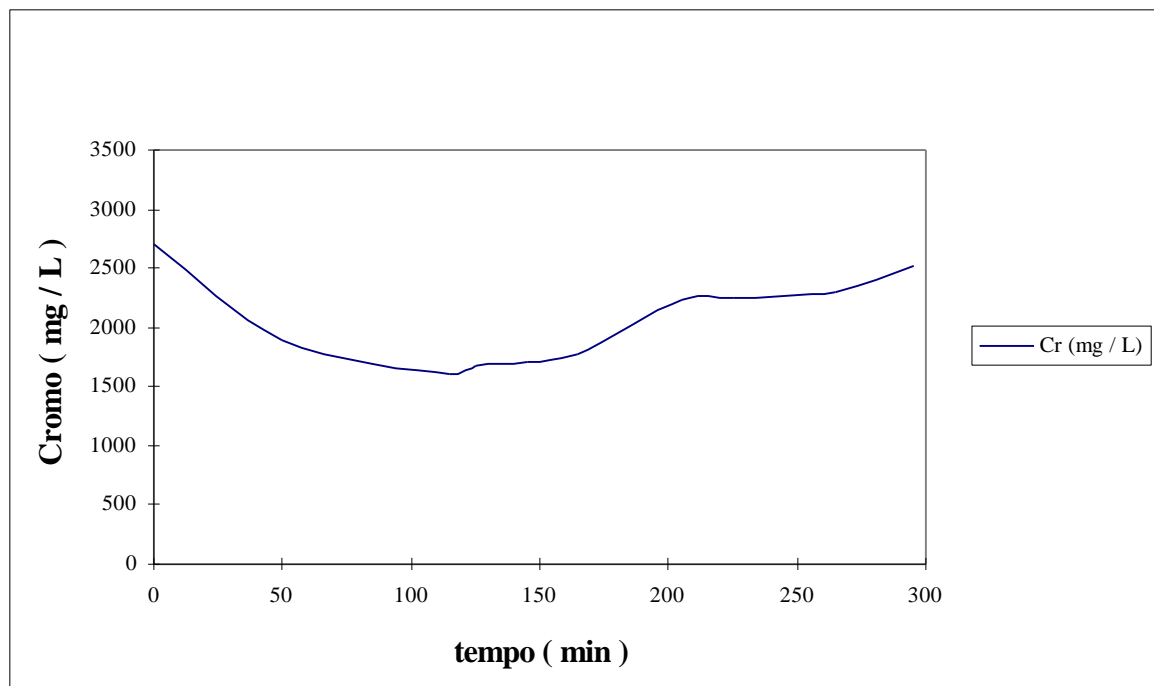


Figura 4.37 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

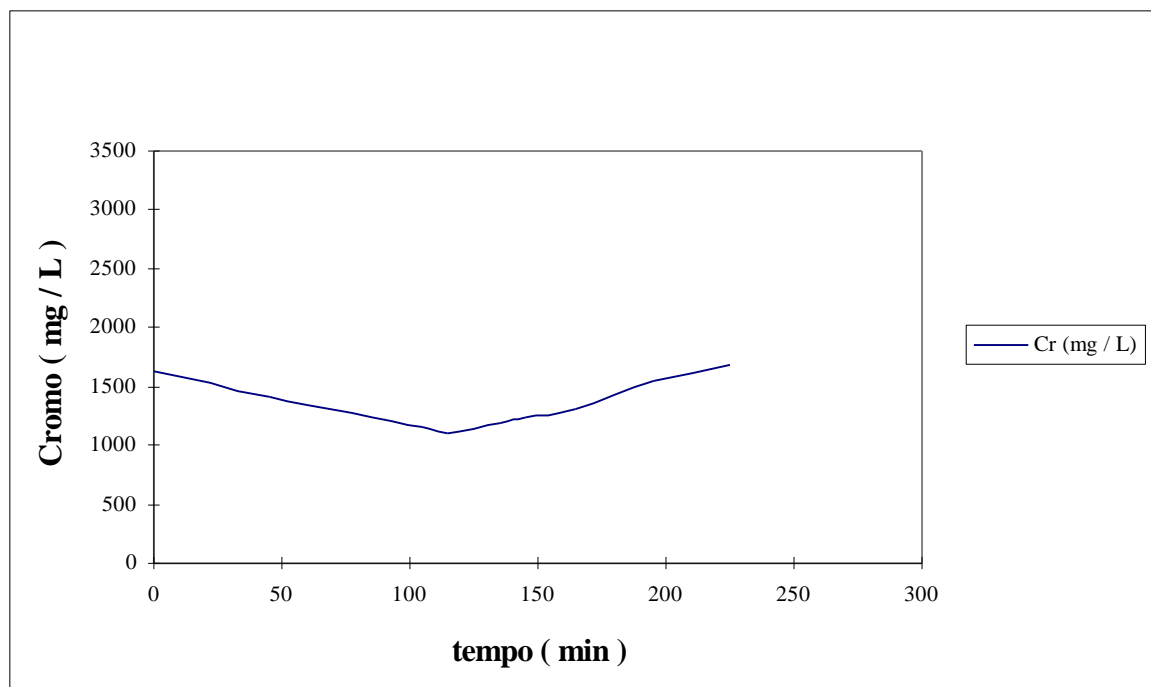


Figura 4.38 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

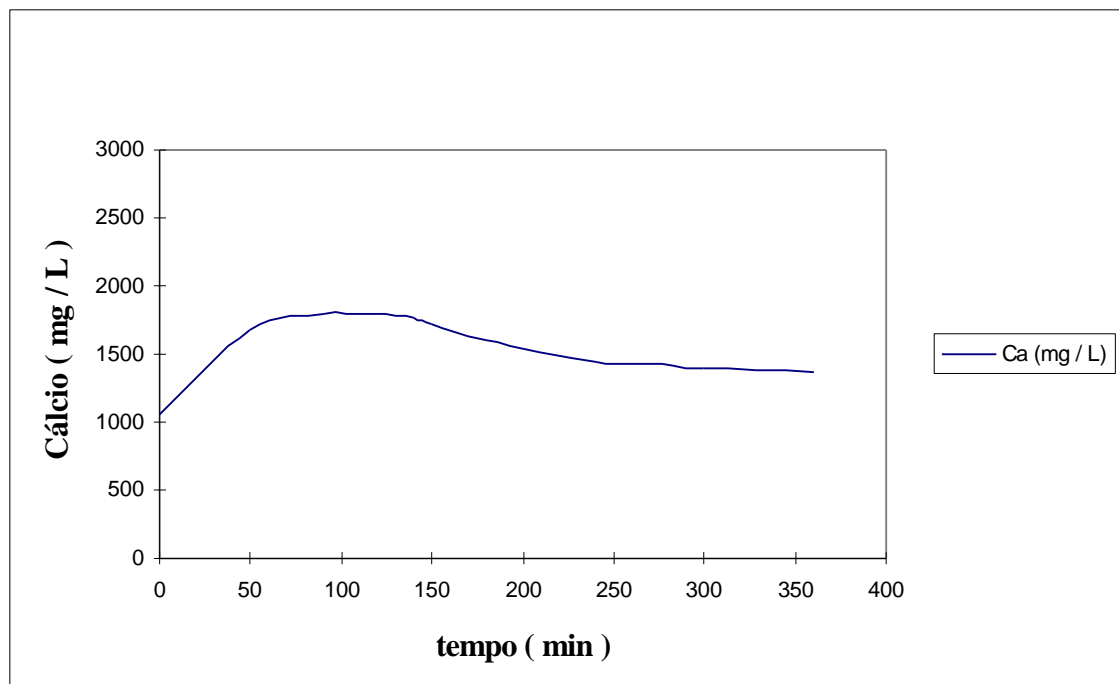


Figura 4.39 : O desempenho da coluna 1, com relação à liberação de cálcio.

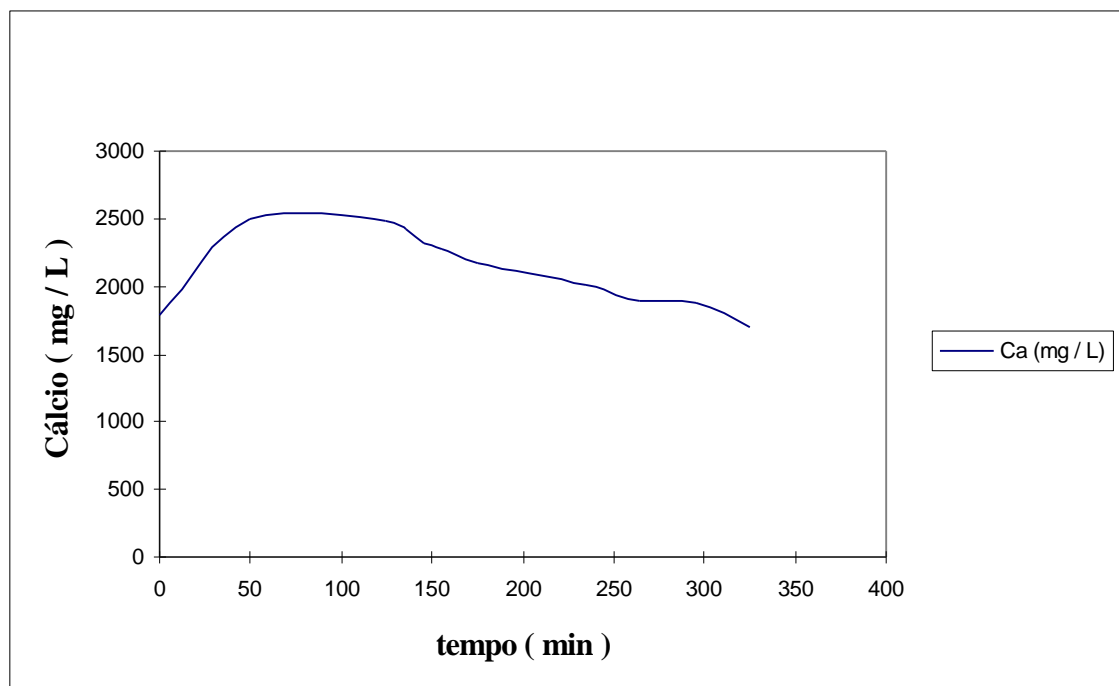


Figura 4.40 : O desempenho da coluna 2, com relação à liberação de cálcio.

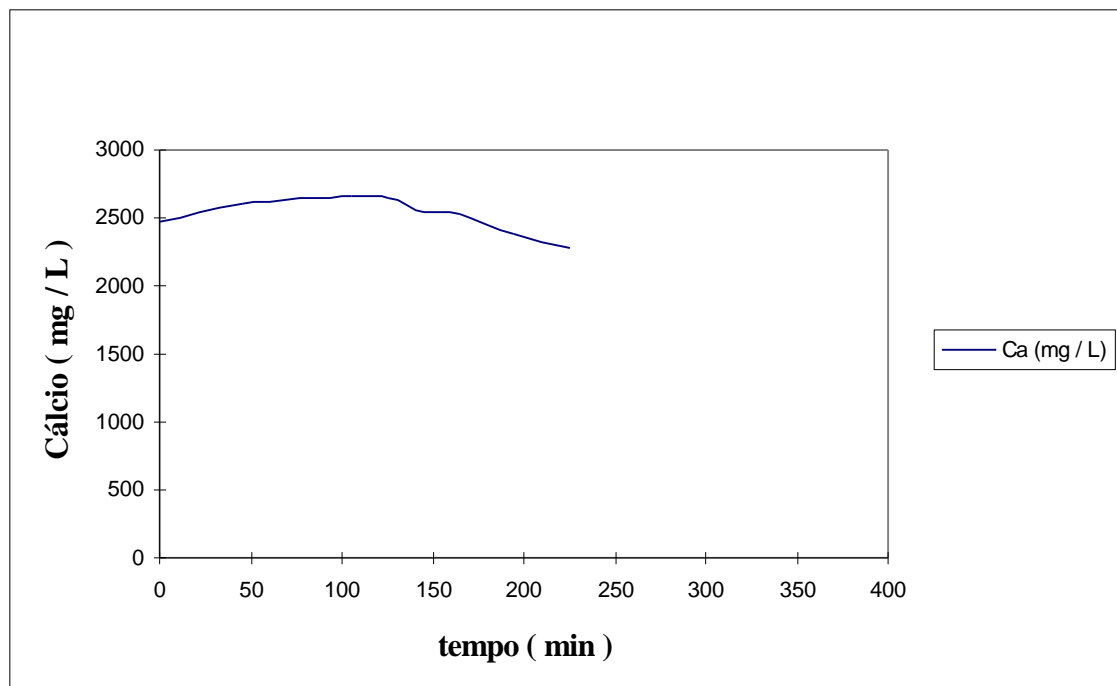


Figura 4.41 : O desempenho da coluna 3, com relação à liberação de cálcio.

#### Experimento em Contínuo 6:

Neste experimento foram utilizados 30 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor, para cada coluna.

Foram utilizados 3500 mL de efluente de banho de curtimento, filtrado.

Ao efluente foram adicionados 35 g de oxalato de amônio hidratado, ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), com o objetivo de precipitar o cálcio presente no efluente, o que em princípio, deveria facilitar a bioadsorção de metais.

O experimento teve início 10 minutos após a adição do oxalato de amônio.

A vazão média foi 12,3 mL / min.

A concentração inicial de cálcio no efluente era 834 mg / L.

Concentração de cálcio após a adição de oxalato de amônio foi 142 mg / L.

A concentração inicial de cromo no efluente era 3335 mg / L.

A concentração de cromo após a adição de oxalato de amônio caiu para 1794 mg / L.

A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 1, chegou a 1192 mg / L ; redução de 33 %. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 2, chegou a 907 mg / L ; 50 % de redução, em relação ao afluente. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 3, chegou a 1046 mg / L ; 41 % de redução, em relação ao afluente.

A concentração final de cromo no efluente tratado foi 1074 mg / L ; 40% de redução em relação ao afluente.

A concentração inicial de cobre no efluente era 23 mg / L.

A concentração de cobre após a adição de oxalato de amônio caiu para 8 mg / L.

Não foi detectado cobre na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

A concentração inicial de zinco no efluente era 21 mg / L.

A concentração de zinco após a adição de oxalato de amônio caiu para 6 mg / L.

Não foi detectado zinco na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

O pH inicial do efluente era 4,25 , o pH do efluente após a adição de oxalato subiu para 4,65 , e o pH final do efluente tratado foi 7,02 .

Embora a concentração de cálcio no efluente tenha diminuído bastante após a adição de oxalato de amônio, os resultados sugerem que o, suposto, efeito positivo da

precipitação de cálcio, foi superado pelo efeito negativo da introdução, no efluente, do cátion  $\text{NH}_4^+$ .

Além disso, verificou-se que uma grande quantidade de cromo também foi precipitada.

Isso sugere que, a adição de compostos precipitantes ao efluente, com o objetivo de remover interferentes da fase líquida, não é a melhor forma para otimizar a utilização da biossorção na remoção de cromo de efluentes de curtumes.

As figuras 4.42 a 4.44 apresentam os resultados obtidos, com relação à remoção de cromo.

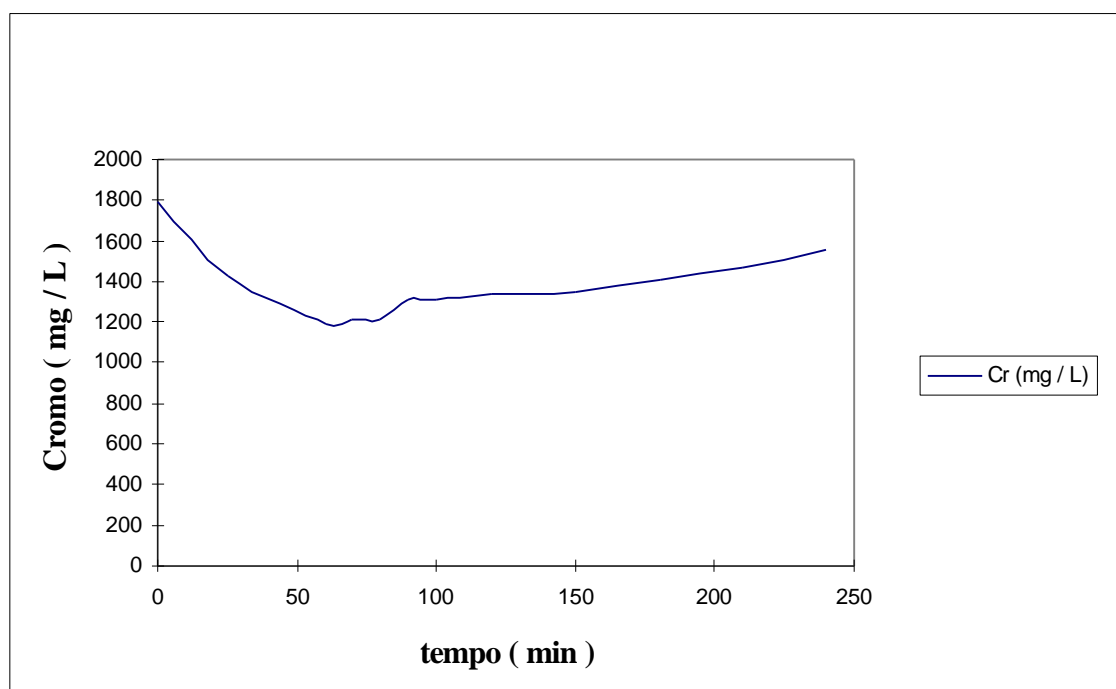


Figura 4.42 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.

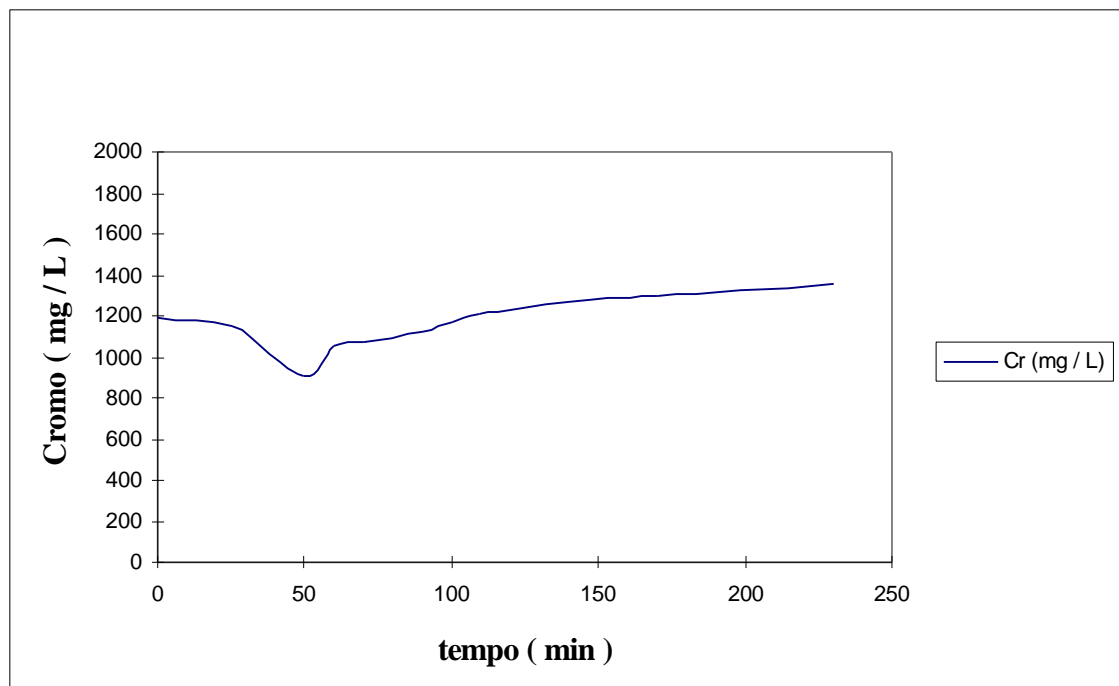


Figura 4.43 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

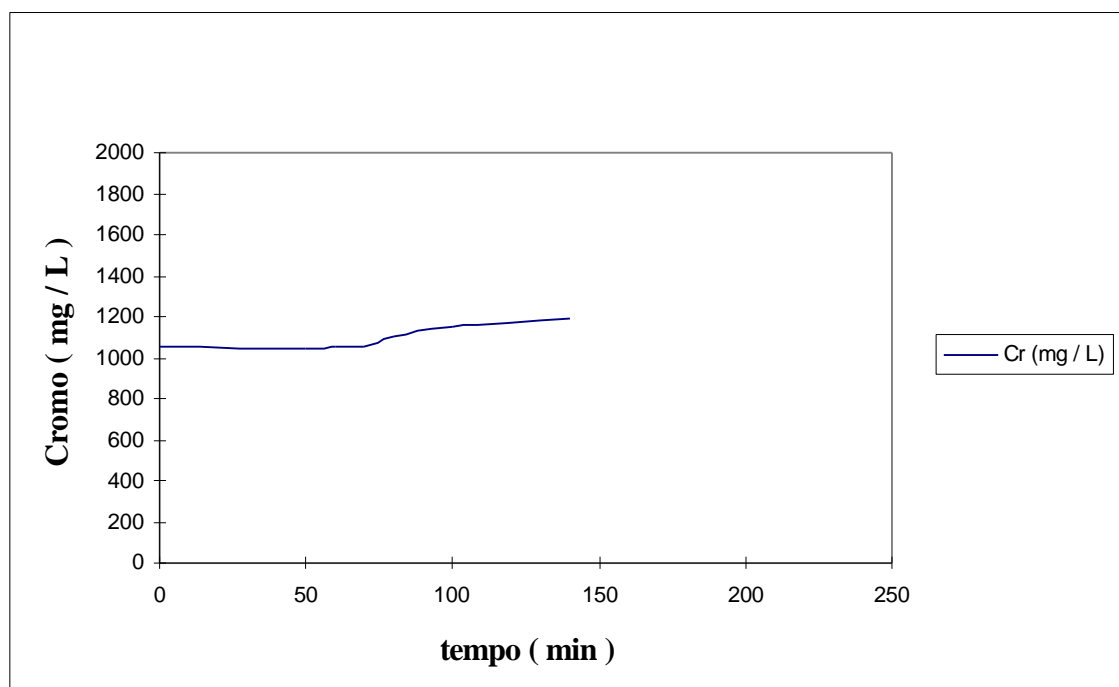


Figura 4.44 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

Experimento em Contínuo 7:

Neste experimento foram utilizados, para cada coluna, 30 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor.

Foi realizada a recuperação de cromo, como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , através da precipitação com com hidróxido de sódio.

O volume de efluente empregado foi 3000 mL.

A concentração de cromo nesse efluente era de aproximadamente 3500 mg / L , e o pH era 3,85 .

A quantidade de NaOH estequiometricamente necessária para precipitar o cromo seria 16,15 g.

Vinte e quatro horas após a precipitação, foram obtidos 3100 mL de sobrenadante.

O pH do sobrenadante era 7,30.

O pH foi então corrigido para a faixa ácida pela adição de 2 mL de  $\text{HNO}_3$  , passando a 3,29 .

A concentração de cromo no efluente após a precipitação era 21 mg / L.

A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 1, chegou a 13 mg / L ; redução de 38 % . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 2, chegou a 15 mg / L ; 28 % de redução em relação ao sobrenadante. A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 3, manteve-se em 15 mg / L ; 28 % de redução em relação ao sobrenadante.

A concentração final de cromo no efluente tratado foi 18 mg / L ; 14 % de redução em relação ao sobrenadante.

Em consequência dos resultados anteriores, chegou-se à conclusão que provavelmente, a melhor maneira de inserir a biossorção no tratamento de efluentes de curtumes, seria como tratamento de polimento, logo após a operação de recuperação do cromo efluente do banho de curtimento.

Normalmente são utilizados para a precipitação de cromo, como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , os agentes alcalinos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , e  $\text{Na}(\text{OH})$ , ( Claas e Maia , 1994 ). Neste caso decidiu-se utilizar como precipitante  $\text{Na}(\text{OH})$ , embora este exija um tempo de decantação maior ( 12 horas ), para evitar a introdução dos cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  no efluente.

Observou-se que embora o precipitante fosse adicionado estequiometricamente, após 24 horas o sobrenadante da precipitação ainda apresentava uma concentração de cromo de 21 mg / L.

Esse sobrenadante foi submetido a um ensaio de biossorção, que não removeu completamente o cromo da solução.

O fraco desempenho da biossorção pode ser atribuído a dois fatores:

- A acidificação do sobrenadante foi feita com  $\text{HNO}_3$ , e o ânion  $\text{NO}_3^-$  é considerado um ligante não complexante, devido a suas baixas constantes de estabilidade com cátions metálicos ( Smith e Martell , citados por Avery e Tobin, ( 1993 ), conseqüentemente efeitos inibitórios na biossorção de metais podem ser atribuídos a ele.

- O ensaio de biossorção teve início logo após a acidificação do sobrenadante, podendo não haver decorrido um intervalo de tempo suficiente para a complexação do cromo, em suspensão na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pouco solúvel.

As figuras 4.45 a 4.47 apresentam os resultados obtidos.



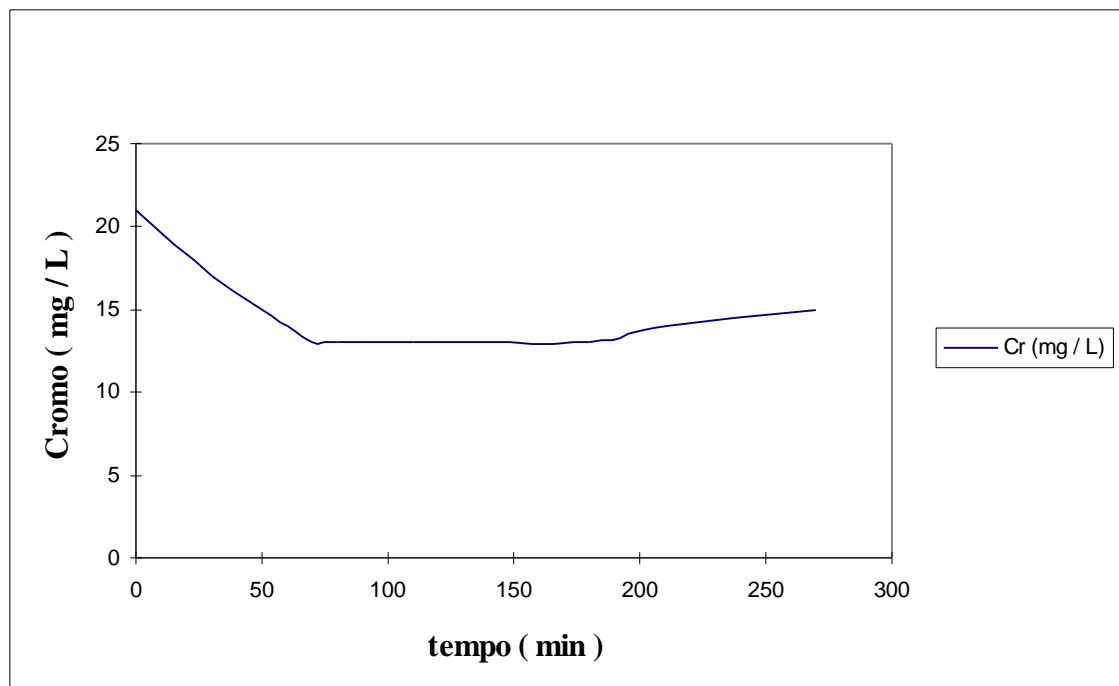


Figura 4.45 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.

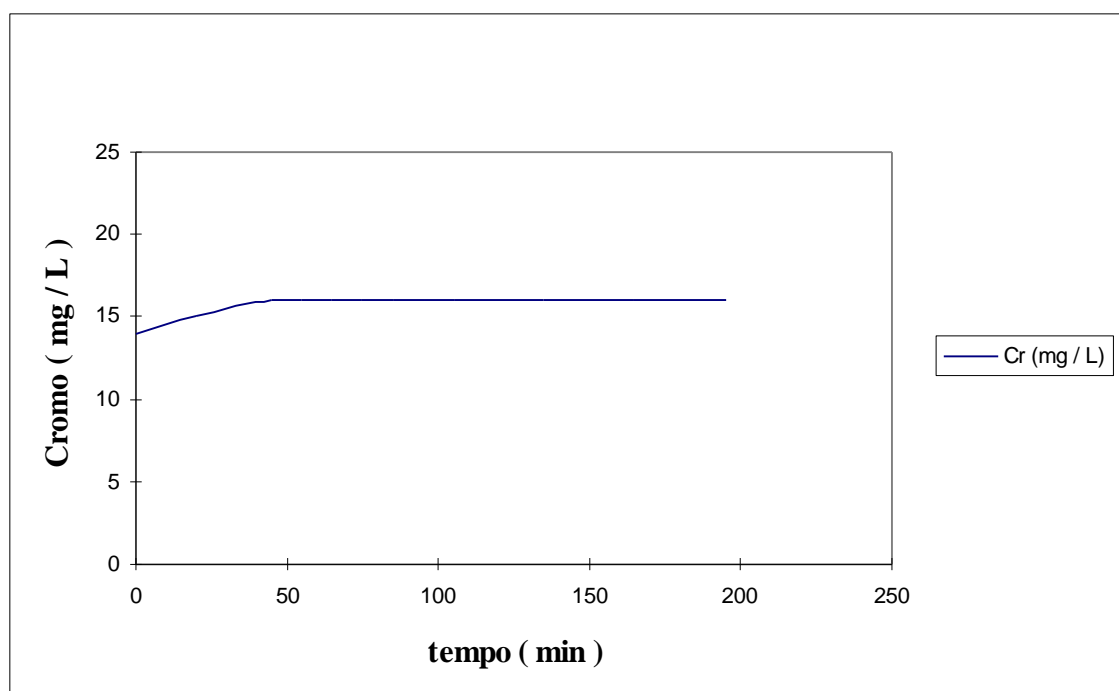


Figura 4.46 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

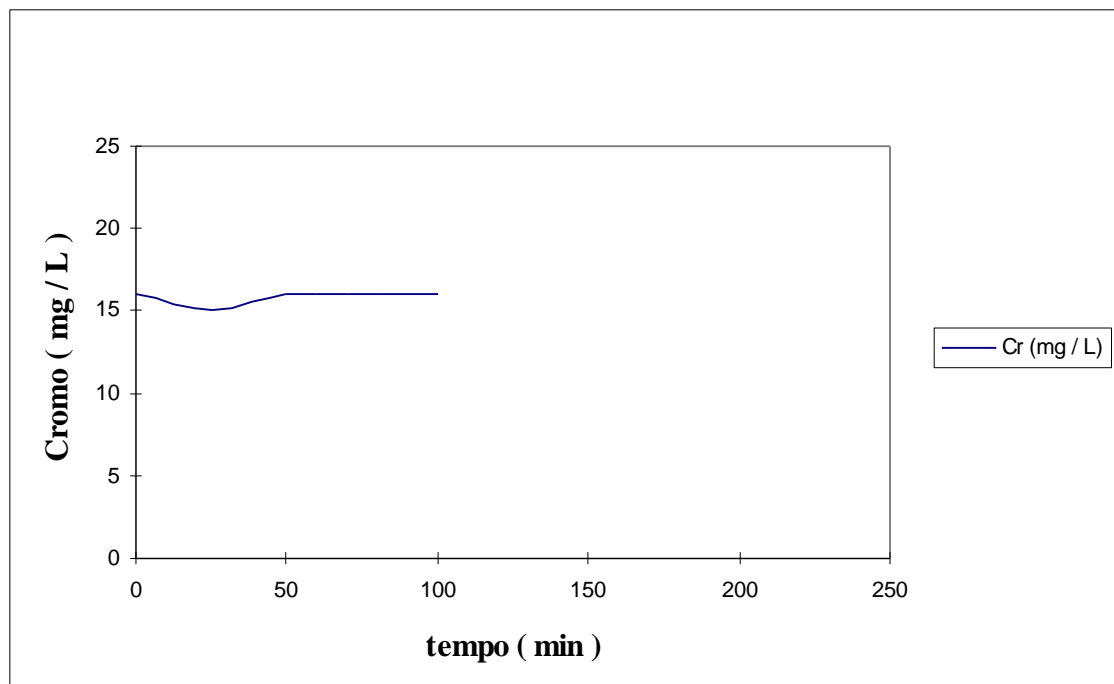


Figura 4.47 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

#### Experimento Contínuo 8:

Neste experimento foram utilizados, para cada coluna, 40 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional à realizada pelo fornecedor.

Foi realizada a recuperação de cromo como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Foi utilizado o volume de 3500 mL de efluente filtrado, à concentração de aproximadamente 3500 mg Cr / L , com pH inicial 3,84 .

A precipitação de cromo foi feita com a adição de 18,85 g de NaOH ( pequeno excesso ). Após 12 horas foram tomados 3100 mL de sobrenadante.

O pH do sobrenadante era 7,15 e foi corrigido para a faixa ácida pela adição de 2,5 mL de  $H_2SO_4$ , ficando em 3,00. Ao final do experimento o pH ficou em 7,05.

A vazão média foi 10 mL / min.

A concentração de cromo no sobrenadante após 24 horas era 4 mg / L.

Não foi detectado cromo na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

Neste experimento a acidificação foi feita com  $H_2SO_4$ , com o objetivo de dissolver o  $Cr(OH)_3$ , dando origem à formação de sais de cromo, ( como aqueles responsáveis pelo curtimento ), mais suscetíveis à biossorção.

Logo após a acidificação, teve início o ensaio de biossorção, que removeu totalmente o cromo do efluente, já na primeira coluna.

De acordo com o exposto anteriormente, o efluente líquido de uma operação de recuperação de cromo é enviado à operação de homogeneização, onde é misturado com todos os demais efluentes líquidos do processo de curtimento, sendo então realizado o tratamento físico-químico: coagulação, floculação, e decantação. Na operação de decantação há formação de uma grande quantidade de lodo, que não pode ser utilizado como adubo ou ração devido à presença de cromo.

A completa remoção de cromo do efluente líquido da operação de remoção de cromo, obtida neste experimento, significa que não mais haveria presença de cromo no lodo formado no tratamento físico-químico, e portanto este lodo não apenas deixaria de ter uma disposição final problemática, como também poderia ser utilizado na fabricação de adubo ou ração animal.

Embora neste experimento, a concentração de cromo no efluente submetido à biossorção tenha sido cinco vezes menor que no efluente do experimento anterior, o fato de não haver sido detectado cromo na saída da primeira coluna de adsorção, pareceu indicar que a remoção total de cromo se deu mais pelo fato de ter-se utilizado

$\text{H}_2\text{SO}_4$  como acidificante, que pelo fato de a concentração inicial de cromo ser menor neste experimento.

O aumento da eficiência de biossorção de cromo pela acidificação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ser explicado pela formação dos complexos  $\text{CrOHSO}_4$  ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$  , ou mesmo  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  , que são sais de cromo responsáveis pelo curtimento ( Hoinacki *et al.* , 1994 ).

Esses sais possibilitariam ao cromo ligar-se a grupos funcionais das paredes da biomassa, de maneira similar à que se liga a grupos funcionais do colágeno no processo de curtimento.

No processo de curtimento, o cromo liga-se diretamente a grupos carboxila, e indiretamente a grupos amina do colágeno ( Hoinacki *et al.* , 1994 ).

#### Experimento em Contínuo 9:

Neste experimento foram utilizados, para cada coluna, 40 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional àquela realizada pelo fornecedor.

Foi realizada uma recuperação incompleta de cromo através da precipitação com a adição de 60 g de NaOH, quantidade menor que a exigida para a precipitação estequiométrica, que seria 75,5 g de NaOH.

Foram empregados 14000 mL de efluente de banho de curtimento filtrado, com concentração de cromo de aproximadamente 3500 mg / L .

O pH inicial do efluente era 3,60 .

Após 24 horas foram tomados 4250 mL de sobrenadante, cujo pH era 6,97 . O pH do sobrenadante foi trazido à faixa ácida, pela adição de 4,5 mL de  $H_2SO_4$  , ficando em 2,40 . O pH do efluente ao fim do experimento ficou em 7,09 .

A vazão média foi 8,85 mL / min .

A concentração de cromo no efluente após a precipitação era 97 mg / L . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 1, chegou a 34 mg / L ; redução de 65 % . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 2, chegou a 31 mg / L ; redução de 68 % . A concentração de cromo no ponto mínimo da coluna 3, chegou a 30 mg / L ; redução de 69 % .

A concentração de cromo no efluente ao fim do experimento foi 34 mg / L ; redução de 65 % .

Tendo sido incompleta a precipitação de cromo neste experimento, supõe-se que uma parte do cromo presente no efluente líquido da operação de recuperação de cromo, estaria na forma de  $Cr(OH)_3$  , e o resto estaria na forma de  $CrOHSO_4$  ou  $Cr_2(OH)_4SO_4$  .

A remoção de apenas 65 % do cromo do efluente, pelo ensaio de biossorção sugere que o cromo não removido estaria na forma de  $Cr(OH)_3$  , que pode não haver sido solubilizado devido ao fato de ter-se iniciado o ensaio de biossorção imediatamente à acidificação, não decorrendo o tempo necessário para a dissolução.

Outra causa da dissolução incompleta do  $Cr(OH)_3$  seria o pH 2,40 do efluente, ainda alto para essa dissolução. No entanto, baixar ainda mais o pH seria inconveniente, pois valores de pH abaixo de 3, já dão início à protonação de alguns grupos funcionais responsáveis pela biossorção. Sendo que em valores de pH abaixo de 2, poderia ocorrer a protonação da maior parte dos sítios de biossorção.

As figuras 4.48 a 4.50 apresentam os resultados obtidos, com relação à remoção de cromo.

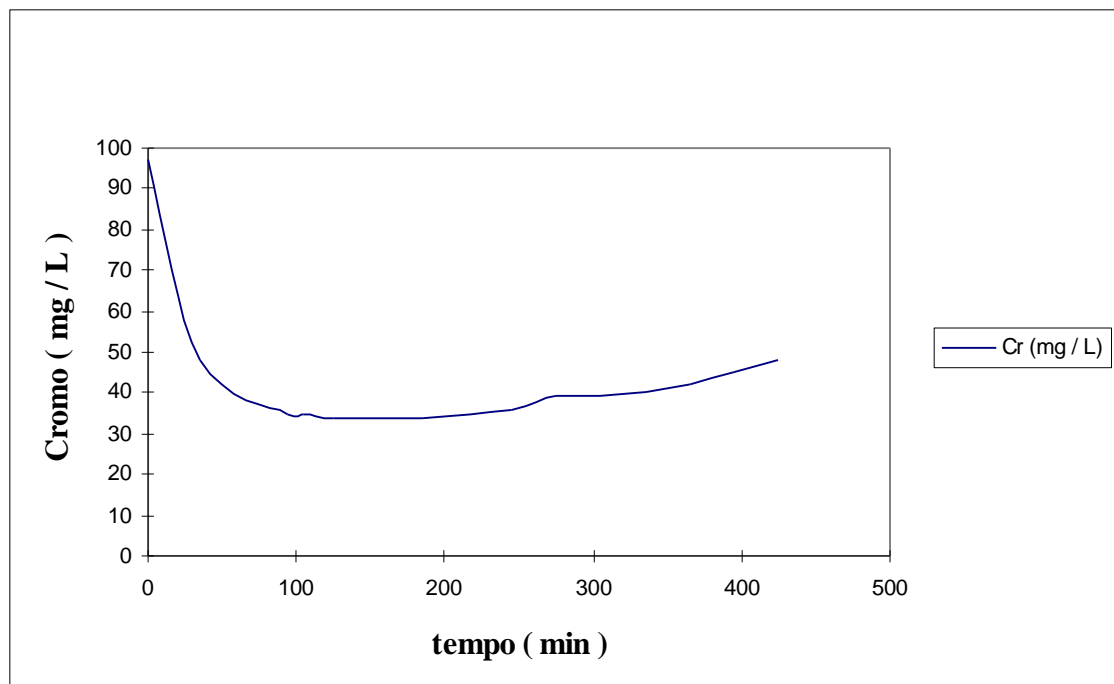


Figura 4.48 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.

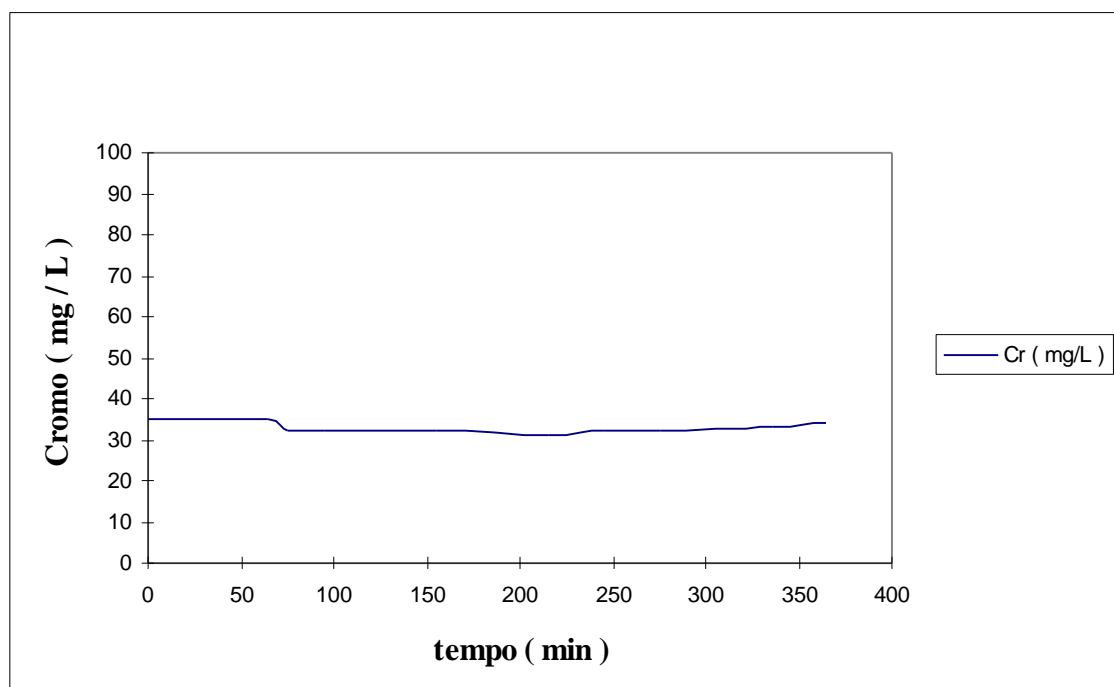


Figura 4.49 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

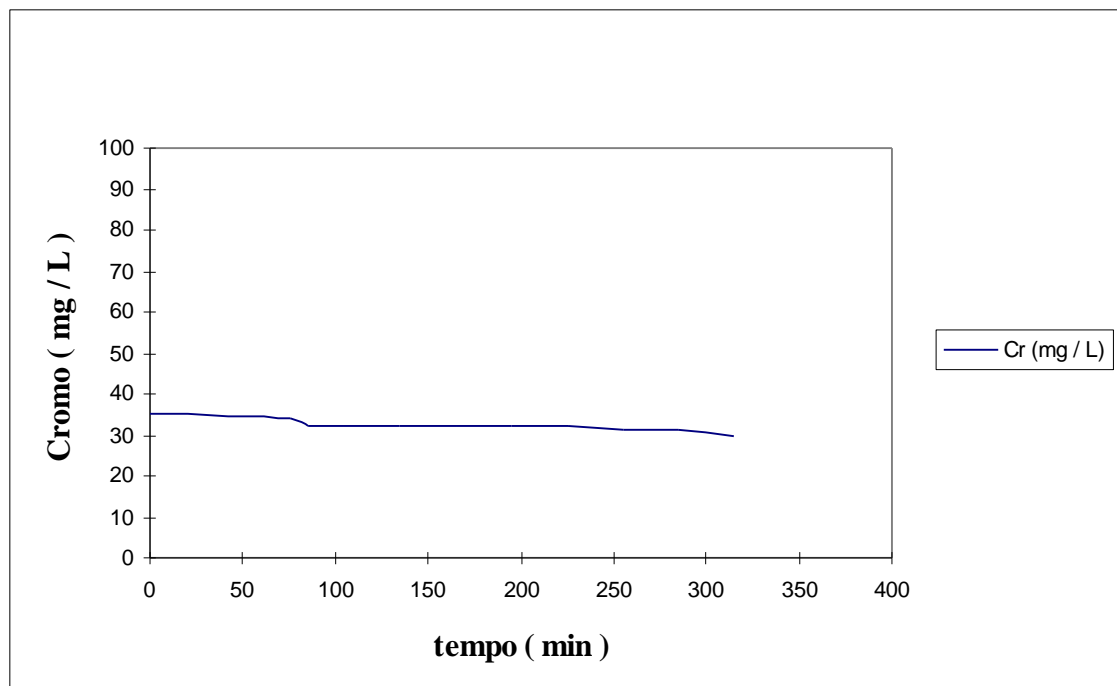


Figura 4.50 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

#### Experimento em Contínuo 10:

Neste experimento foram utilizados, para cada coluna, 40 g de biomassa “nova”, sem secagem adicional à realizada pelo fornecedor.

Foi realizada a recuperação de cromo como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , através da precipitação da estequiometrica com NaOH.

Da precipitação foram obtidos 3640 mL de sobrenadante, com pH 7,00, que foi trazido à faixa ácida pela adição de 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ficando em 2,58.

A concentração de cromo no efluente após a precipitação (sobrenadante) era de 8 mg/L.

A vazão média foi 10,5 mL / min.

Não foi detectado cromo na saída da coluna 1, ao longo de todo o experimento.

Neste experimento, supõem-se que, devido ao fato de o precipitante, Na(OH), ter sido adicionado estequiometricamente todo o cromo em suspensão estaria inicialmente na forma de  $\text{Cr(OH)}_3$ .

O pH após a acidificação ficou abaixo de 3, causando a protonação de sítios ativos, da mesma forma que no experimento anterior. No entanto, neste experimento a remoção de cromo foi completa, ao contrário do experimento anterior.

Por outro lado, neste experimento, o ensaio de biossorção teve início 24 horas após a acidificação, ao contrário do experimento anterior, que teve início imediatamente à acidificação.

Isso demonstra que o tempo de acidificação do sobrenadante é fator determinante da eficiência de biossorção, no método proposto para a remoção de cromo.

#### Experimento em Contínuo 11:

Neste experimento foi empregada a mesma biomassa empregada anteriormente no experimento “Contínuo 8”, regenerada.

O ensaio de regeneração consistiu na imersão da biomassa de cada coluna em 1,6 L de solução contendo HCl a 1 % em volume, e  $\text{CaCl}_2$  3 g / L ; por 48 horas.



O  $\text{CaCl}_2$  foi adicionado à solução regenerante com o objetivo de investigar-se o possível favorecimento da regeneração pela substituição de cátions  $\text{Cr}^{+3}$  por  $\text{Ca}^{+2}$ , nas paredes da biomassa.

Foi realizada a recuperação de cromo como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pela precipitação com a adição estequiométrica de  $\text{NaOH}$ .

Da precipitação foram obtidos 9800 mL de sobrenadante, com pH 7,65. O pH foi trazido à faixa ácida pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ficando em 2,65.

A concentração inicial de cromo no sobrenadante era de 7 mg / L.

A vazão média foi 9,00 mL / min.

Após 18 horas de funcionamento em contínuo, verificou-se que houve dessorção de cromo ao longo de todo o experimento.

A dessorção de cromo, ao longo das 18 horas de contato da biomassa, com o efluente acidificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , demonstrou que a lavagem feita com  $\text{HCl}$ , em batelada havia sido insuficiente. E que a regeneração da biomassa deve ser feita com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Experimento em Contínuo 12:

Neste experimento foi empregada a biomassa utilizada anteriormente no experimento “Contínuo 9”, regenerada.

O ensaio de regeneração foi feito em funcionamento contínuo. Cada coluna lavada com 5 L de uma solução contendo ácido sulfúrico, 0,5 % em volume (aproximadamente 0,1 M), e cloreto de cálcio à concentração de 2 g / L.

Foi realizada a recuperação de cromo como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , com adição estequiométrica de NaOH.

Da precipitação foram obtidos 4130 mL de sobrenadante, com pH 7,53. O pH foi trazido à faixa ácida pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ficando em 2,51.

Observe-se que o pH do sobrenadante foi mantido abaixo da faixa ideal para biossorção (3 a 5). O objetivo desse procedimento foi encontrar o valor de pH mais baixo com o qual se pudesse operar, pois a dissolução do  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  se dá a valores muito baixos de pH.

A concentração inicial de cromo no sobrenadante era 18 mg / L.

A vazão média foi 10,7 mL / min.

Verificou-se dessorção de cromo no início de operação das duas primeiras colunas, e remoção pela terceira coluna.

Mais que isso, observou-se neste experimento, que o pH do efluente à saída das três colunas, durante a maior parte do tempo de operação, foi menor que o pH do efluente à entrada. Isso indica que houve retenção de prótons após o ensaio de regeneração, e que esse excesso de acidez não apenas competiu com o cromo, impedindo sua remoção pelas paredes da biomassa, como também causou sua dessorção.

Esse excesso de acidez pode também haver danificado as paredes superficiais da biomassa.

As constatações relatadas, sugeriram que uma maneira de se evitar a retenção de prótons pela biomassa, após a regeneração com solução ácida, poderia ser a lavagem

em contínuo da biomassa com água, proporcionando-se assim o arraste da acidez residual .

As figuras 4.51 a 4.53 apresentam os resultados obtidos com relação à remoção de cromo.

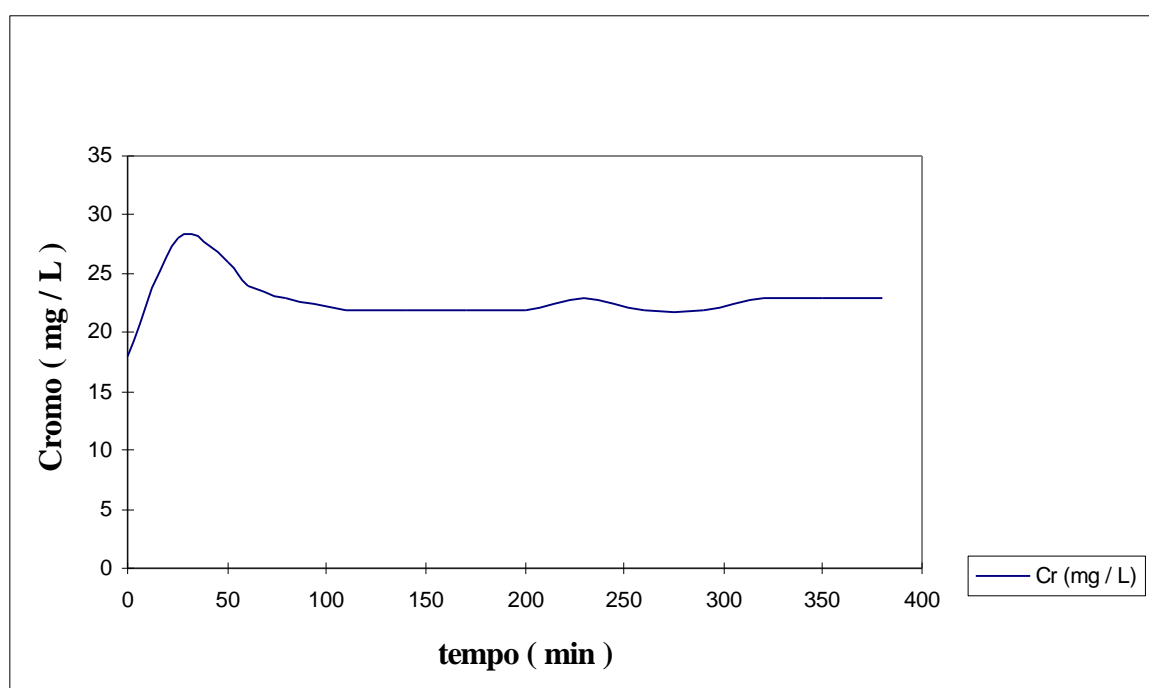


Figura 4.51 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.

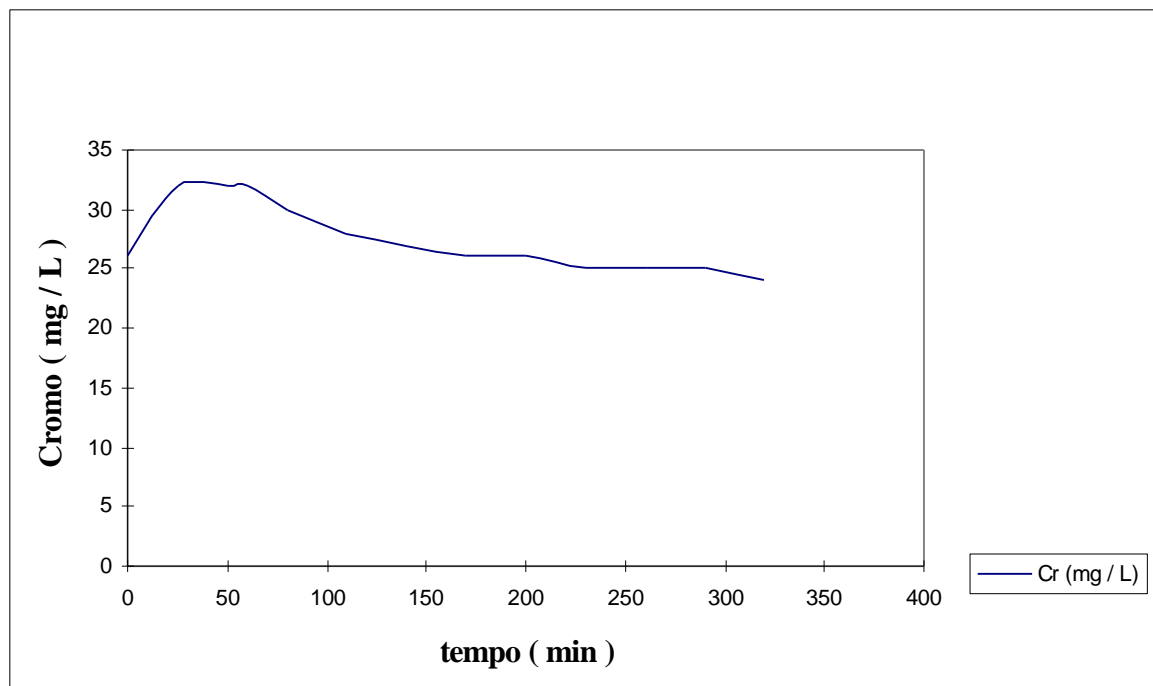


Figura 4.52 : O desempenho da colua 2, com relação à remoção de cromo.

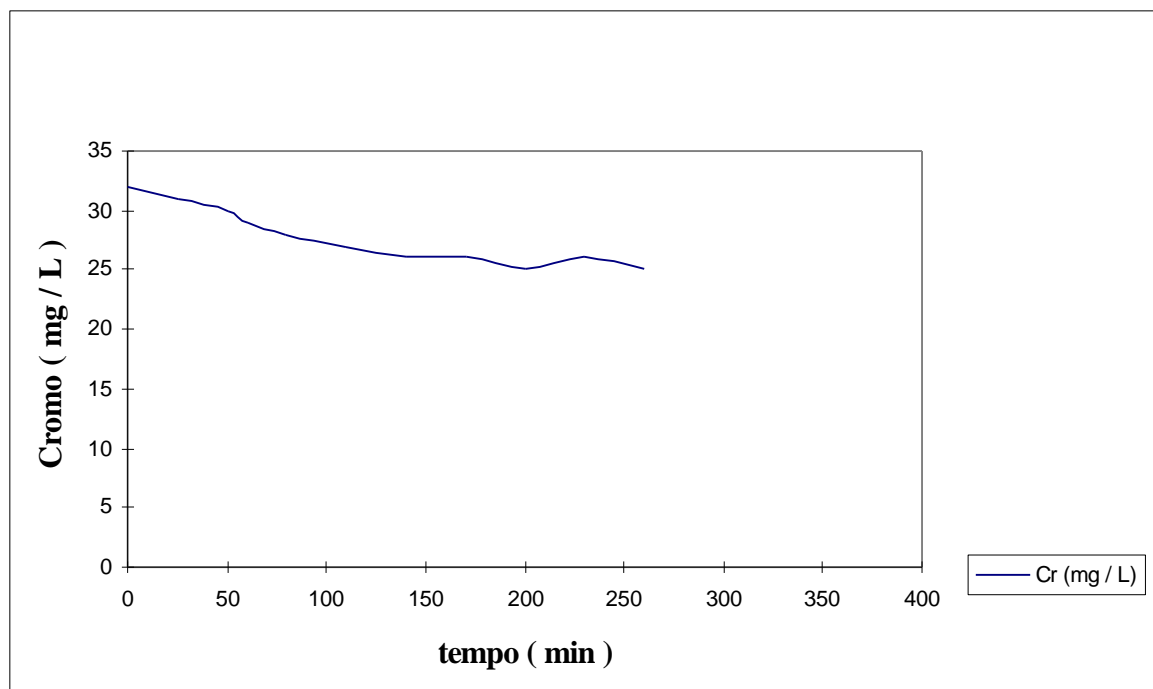


Figura 4.53 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

### Experimento em Contínuo 13:

Neste experimento foi empregada a mesma biomassa utilizada nos experimentos “Contínuo 9” e “Contínuo 12”.

O ensaio de regeneração foi feito em funcionamento contínuo. Cada coluna foi lavada com 10 L de solução de  $H_2SO_4$  à concentração de 0,5 % em volume.

Após a lavagem com ácido sulfúrico, cada coluna foi lavada com água, em funcionamento contínuo, até que o pH da água na saída da coluna fosse igual ao pH da água na entrada da coluna.

Foi realizada a recuperação de cromo como  $Cr(OH)_3$ , com a adição estequiométrica de NaOH.

Da precipitação foram obtidos 2400 mL de sobrenadante, com pH 7,20 . O pH foi trazido à faixa ácida pela adição de  $H_2SO_4$ , ficando em 3,50 .

A concentração inicial de cromo no sobrenadante foi de 25 mg / L.

A vazão média foi de 17,5 mL / min .

Observou-se que inicialmente houve dessorção de cromo pela biomassa, no entanto esse comportamento se alterou, podendo-se constatar a ocorrência de fraca biossorção de cromo no final do experimento.

Neste experimento verificou-se que inicialmente o pH na saída das colunas 1, 2 , e 3, foi 2,15 ; 2,07 ; e 1,98 ; respectivamente.

Isso demonstrou que a despeito da lavagem com água, no ensaio de regeneração, a biomassa continuava retendo acidez, ao início do experimento de biossorção.

Porém, lentamente o pH na saída das três colunas aumentou.

Verificou-se que enquanto o pH se manteve abaixo de 3 houve dessorção de cromo na coluna 1. Entretanto, quando o pH do efluente chegou a 3, passou a haver retenção de cromo pela biomassa regenerada.

Na saída das outras duas colunas o pH não alcançou o valor 3 ao longo do experimento. Sendo que na coluna 2, cujo pH na saída foi sempre maior que na coluna 3, verificou-se uma leve tendência à retenção de cromo, enquanto na coluna 3 parece não ter ocorrido interação considerável entre a biomassa e o cromo.

As figuras 4.54 a 4.56 apresentam os resultados obtidos com relação à remoção de cromo.

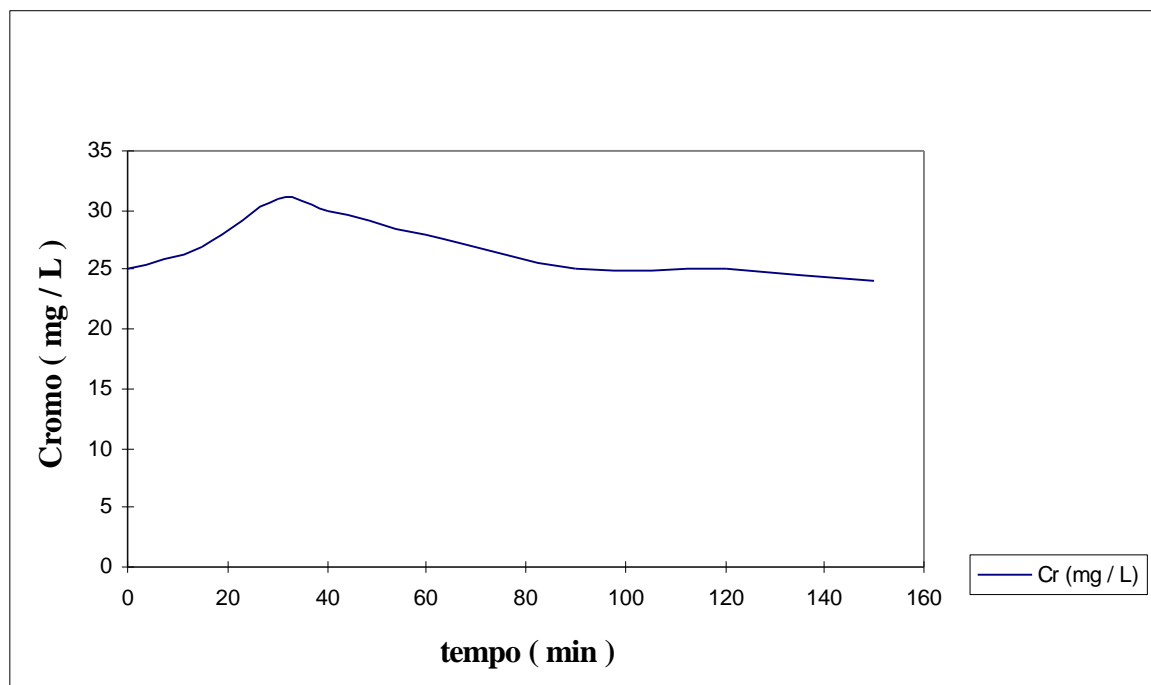


Figura 4.54 : O desempenho da coluna 1, com relação à remoção de cromo.

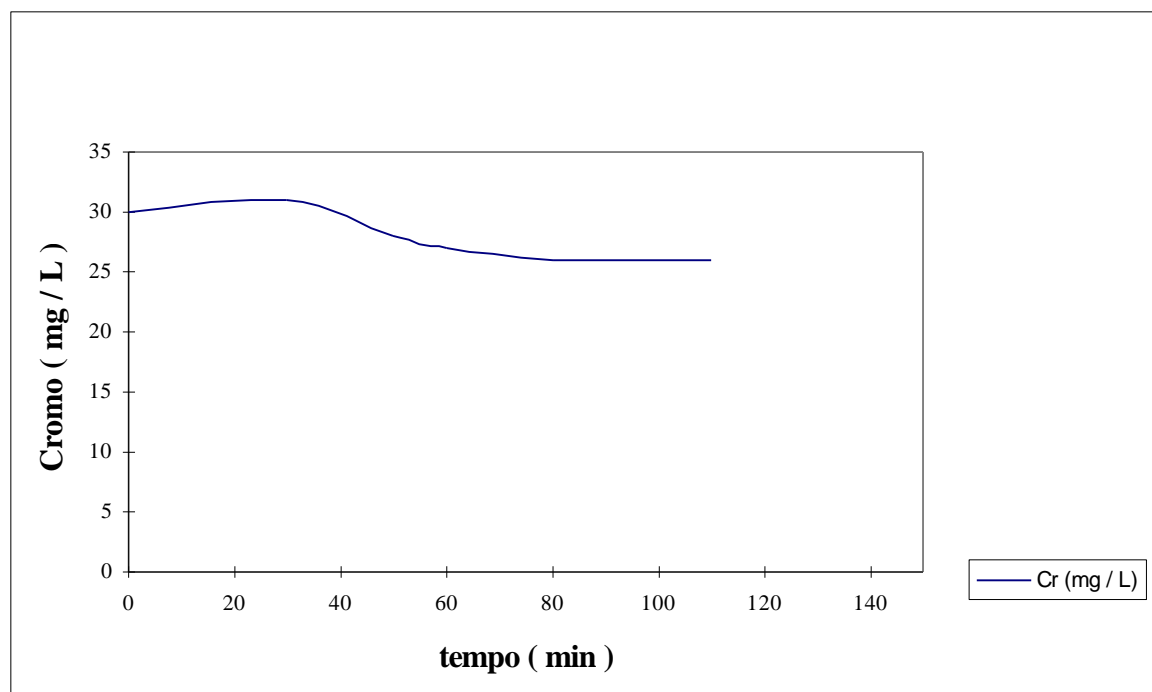


Figura 4.55 : O desempenho da coluna 2, com relação à remoção de cromo.

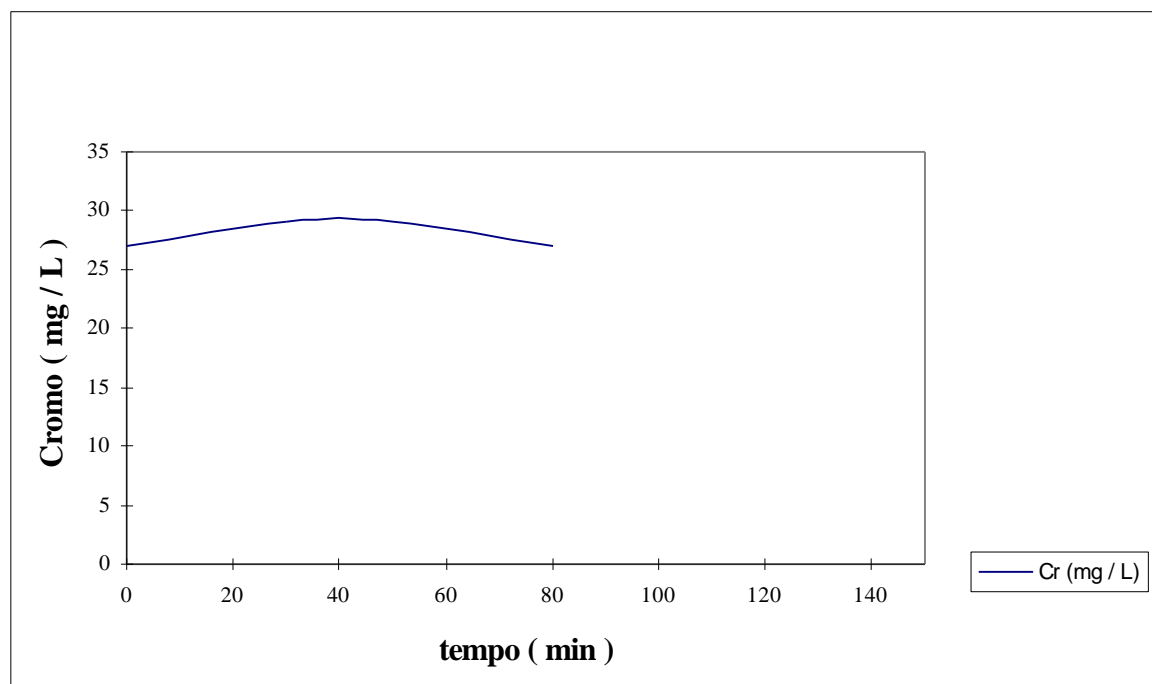


Figura 4.56 : O desempenho da coluna 3, com relação à remoção de cromo.

#### 4.5 - Determinação da Quantidade de Metal Acumulada pela Biomassa nos Experimentos em Contínuo

Através de gráficos “Concentração *versus* Volume” pode-se obter uma boa aproximação da quantidade de cromo removida em cada coluna, em um intervalo de tempo qualquer do experimento.

Os gráficos “ $C \times V$ ” foram obtidos através dos gráficos “Concentração *versus* tempo” e da vazão média.

A área abaixo de cada curva “ $C \times V$ ” representa a quantidade de metal que não foi removida do efluente, na respectiva coluna de biossorção. Portanto, uma vez que se saiba a quantidade de metal que entrou em uma coluna, obtém-se pela diferença entre a quantidade de metal que entrou e a quantidade de metal que saiu, a quantidade de metal retida pela coluna.

Assim, tomando-se por exemplo o experimento “Contínuo 1”, as curvas “ $C \times V$ ” com as respectivas expressões matemáticas (fornecidas pelo “software” Excel 5.0), são apresentadas nas figuras 4.59 a 4.61.



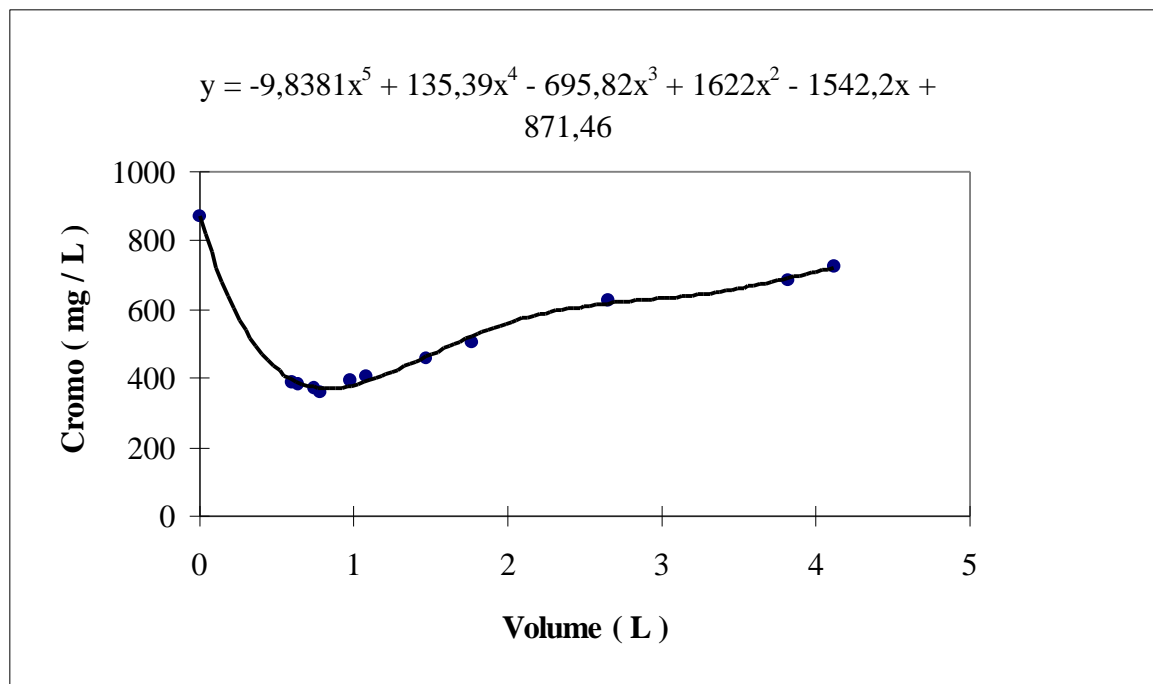


Figura 4.57 : A curva “ C x V ” da coluna 1, no experimento “ Contínuo 1 ”, e sua expressão matemática.

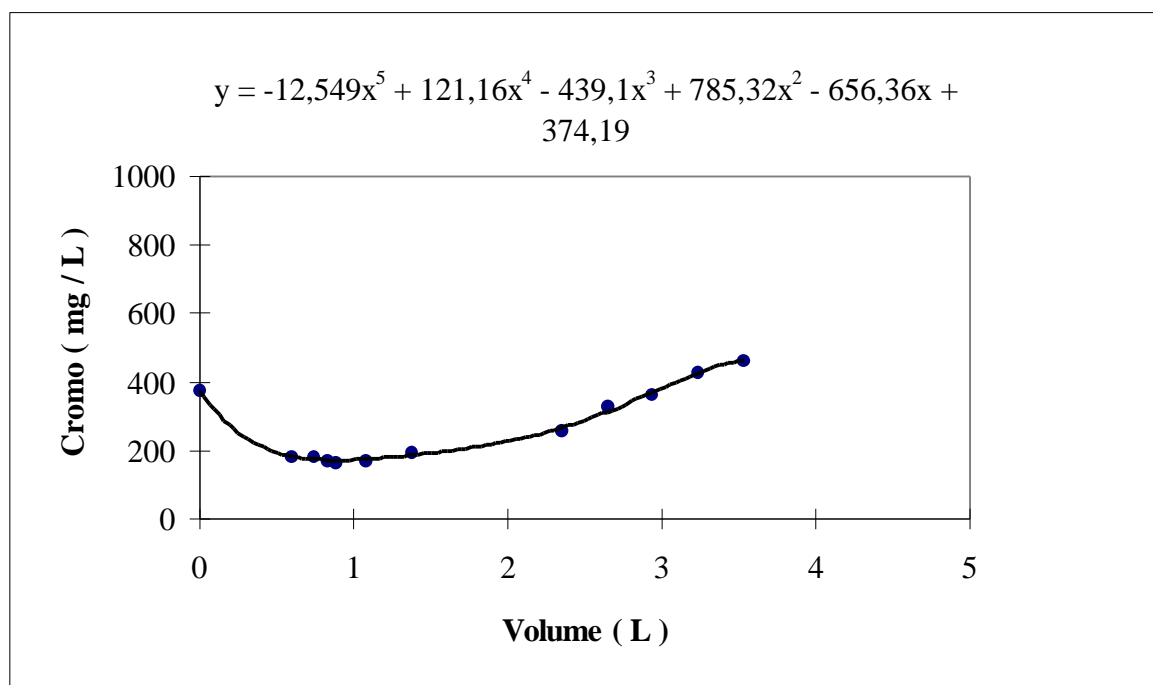


Figura 4.58 : A curva “ C x V ” da coluna 2, no experimento “ Contínuo 1 ”, e sua expressão matemática.

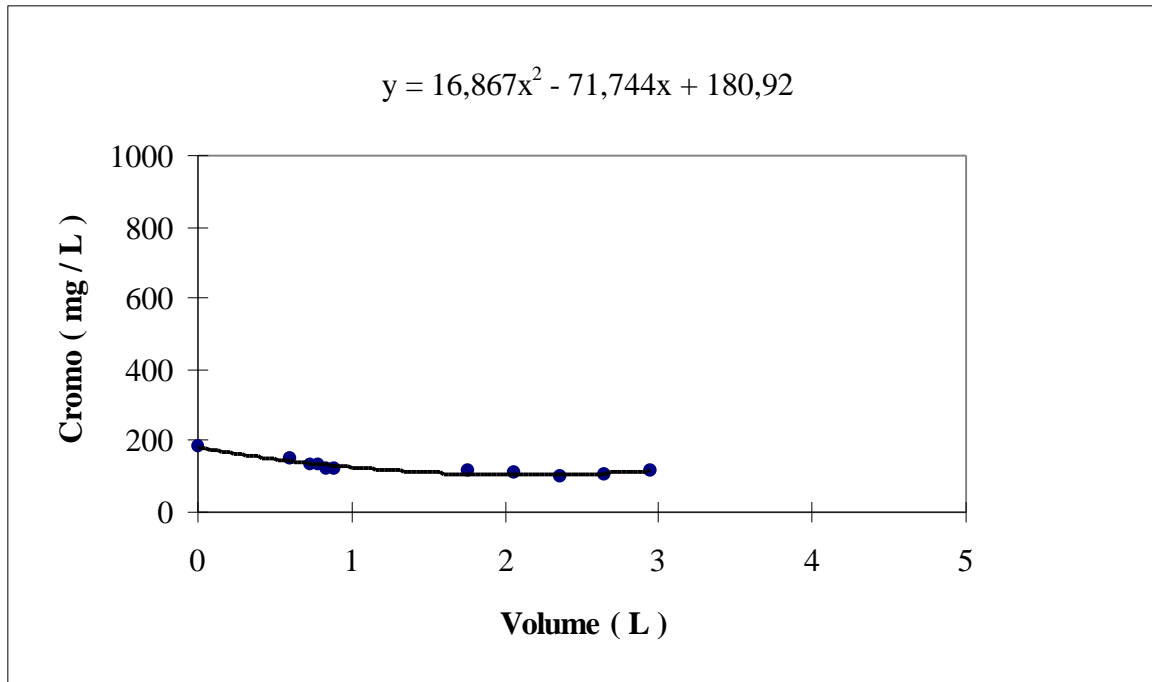


Figura 4.59 : A curva “ C x V ” da coluna 3, no experimento “ Contínuo 1 ”, e sua expressão matemática.

A coluna 1, no experimento “Contínuo 1”, operou durante pouco mais de sete horas, sendo que a última amostra foi retirada após sete horas de operação, quando haviam sido injetados na coluna, 4,116 L de efluente.

Assim, a quantidade de cromo retida pela biomassa da coluna 1, até o momento da última amostragem, é fornecida pela expressão:

$$m_1 = C_i \cdot V - \int_0^{4,116} P_1(v) \cdot dV \quad (\text{Equação 4.5.1})$$

Sendo:

$m_1$  : quantidade de cromo retida pela coluna 1 ( mg )

$C_i$  : concentração inicial de cromo no efluente ( mg / L ).

$V$  : volume de efluente injetado na coluna 1.

$P_1 ( v )$  : polinômio que expressa a variação da concentração de cromo no efluente, em função do volume de efluente injetado na coluna 1.

Substituindo-se os respectivos valores na expressão:

$$m_1 = 874 \cdot 4,116 - \int_0^{4,116} ( - 9,8381 V^5 + 135,39 V^4 - 695,82 V^3 + 1622 V^2 - 1542,2 V + 871,46 ) dV$$

Da qual se obtém que :

$$m_1 = 1284 \text{ mg de cromo.}$$

Considerando-se que havia 30 gramas de biomassa na coluna 1, a quantidade de cromo removida por grama de biomassa (  $q_1$  ), foi:

$$q_1 = 42,81 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

A coluna 2, no experimento “Contínuo 1”, operou durante pouco mais de seis horas, sendo que a última amostra foi retirada após seis horas de operação, quando haviam sido injetados na coluna, 3,528 L de efluente.

Assim, a quantidade de cromo retida pela biomassa da coluna 2, até o momento da última amostragem, é fornecida pela expressão:

$$m_2 = \int_0^{3,528} P_1(v) dV - \int_0^{3,528} P_2(v) dV$$

Observe-se que o limite superior da primeira integração é 3,528 L, apesar de já haverem sido injetados na primeira coluna 4,116 L de efluente quando da última amostragem, porque 0,588 L ficaram retidos no interior da mesma, não chegando a ser injetados na segunda coluna.

Substituindo-se os respectivos valores:

$$m_2 = \int_0^{3,528} (-9,8183 V^5 + 135,39 V^4 - 695,82 V^3 + 1622 V^2 - 1542,2 V + 871,46) dV - \int_0^{3,528} (-12,549 V^5 + 121,16 V^4 - 439,1 V^3 + 785,32 V^2 - 656,36 V + 374,19) dV$$

De onde se obtém que:

$$m_2 = 977,97 \text{ mg de cromo.}$$

Considerando-se que havia 30 g de biomassa na coluna 2, a quantidade de cromo removida por grama de biomassa ( $q_2$ ), foi:

$$q_2 = 32,60 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

A coluna 3, no experimento “Contínuo 1”, operou durante pouco mais de cinco horas, sendo que a última amostra foi retirada após cinco horas de operação, quando haviam sido injetados na coluna, 2,940 L de efluente.

Assim, a quantidade de cromo removida pela biomassa da coluna 3, até o momento da última amostragem, é fornecida pela expressão:

$$m_3 = \int_0^{2,940} P_2 (v) dV - \int_0^{2,940} P_3 (v) dV$$

Substituindo-se os respectivos valores:

$$m_3 = \int_0^{2,940} ( - 12,549 V^5 + 121,16 V^4 - 439,1 V^3 + 785,32 V^2 - 656,36 V + 374,19 ) dV$$

$$- \int_0^{2,940} ( 16,867 V^2 - 71,744 V + 180,92 ) dV$$

De onde se obtém que:

$$m_3 = 321,00 \text{ mg de cromo.}$$

Considerando-se que havia 30 g de biomassa na coluna 3, a quantidade de cromo removida por grama de biomassa (  $q_3$  ), foi:

$$q_3 = 10,70 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

Podem-se também, utilizar as curvas “ C x V ”, para comparar o desempenho das três colunas, após um mesmo tempo de operação.

Assim, tomando-se, por exemplo o intervalo de tempo de cinco horas de operação:

A quantidade de cromo removida pela biomassa da coluna 1, após cinco horas de operação, é fornecida pela expressão:

$$m_1 = 874 \cdot 2,94 - \int_0^{2,940} (-9,8381 V^5 + 135,39 V^4 - 695,82 V^3 + 1622 V^2 - 1542 V + 871,46) dV$$

De onde se obtém que, após cinco horas de operação:

$$m_1 = 1040,54 \text{ mg de cromo.}$$

Considerando-se que havia 30 g de biomassa na coluna 1, após cinco horas de operação, a quantidade de cromo removida por grama de biomassa foi:

$$q_1 = 34,68 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

A quantidade de cromo removida pela biomassa da coluna 2, após cinco horas de operação, é fornecida pela expressão:

$$m_2 = \int_0^{2,940} (-9,8183 V^5 + 135,39 V^4 - 695,82 V^3 + 1622 V^2 - 1542,2 V + 871,46) dV$$

$$- \int_0^{2,940} (-12,549 V^5 + 121,16 V^4 - 439,1 V^3 + 785,32 V^2 - 656,36 V + 374,19) dV$$

Da qual se obtém que, após cinco horas de operação:

$$m_2 = 875,32 \text{ mg de cromo.}$$

Considerando-se que havia 30 g de biomassa na coluna 2, após cinco horas de operação, a quantidade de cromo removida por grama de biomassa foi:

$$q_2 = 29,18 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

A quantidade de cromo removida pela biomassa da coluna 3, após cinco horas de operação, já foi obtida anteriormente:

$$m_3 = 321,00 \text{ mg de cromo.}$$

A quantidade de cromo removida por grama de biomassa, na coluna 3, foi:

$$q_3 = 10,70 \text{ mg Cr / g biomassa.}$$

Esses resultados estão plenamente de acordo com o que havia sido visualizado através dos gráficos “concentração *versus* tempo”, quantificando a desproporcionalidade, observada nos mesmos, entre os tempos de máxima remoção das três colunas.

A queda de eficiência de remoção de cromo, da coluna 2 em relação à coluna 1, e da coluna 3 em relação à coluna 2, foi atribuída principalmente ao aumento de pH ao longo das colunas 1, 2, e 3, sucessivamente.



## 5 - CONCLUSÕES

A biomassa *Sargassum sp.* mostrou-se plenamente apta a remover cromo, bem como cobre, ferro e zinco, de efluentes de curtumes, não apenas como tratamento terciário ou de “polimento”, mas também como tratamento primário.

Entretanto, os experimentos em escala de laboratório demonstraram ser inconveniente a utilização da bioissorção como tratamento primário para remoção de cromo, devido às grandes quantidades de biomassa exigidas para a redução da concentração de cromo aos níveis estabelecidos pela legislação ambiental.

Quanto à utilização da bioissorção como tratamento terciário, os experimentos demonstraram ser eficiente, tecnicamente viável, e barata. Ao contrário de outros métodos de tratamento terciário, como eletrodiálise, e resinas de troca iônica, por exemplo.

No entanto, no caso da utilização da bioissorção como tratamento terciário para remoção de cromo, foram encontradas dificuldades no processo de regeneração da biomassa, pois o cromo mostrou formar ligações intensas com a mesma.

Esta pesquisa foi interrompida na fase de desenvolvimento do processo de regeneração da biomassa. Mas os experimentos realizados até então, permitem concluir, preliminarmente, que a regeneração pode ser feita com soluções diluídas de ácido sulfúrico ( iguais ou menores que 0,1 M ), no entanto pesquisas mais extensas devem ser feitas para confirmar tais observações.

Também pode-se concluir que as grandes quantidades de compostos supostamente interferentes, presentes no efluente, não alteraram significativamente as interações entre o cromo e a biomassa.

A julgar pela linearidade da Isoterma de Langmuir obtida, os dados cinéticos obtidos ao longo dos experimentos são bastante representativos do fenômeno. E sendo assim, pode-se concluir que a biossorção de cromo (+3) pela biomassa, se dá em uma monocamada superficial.

Constatou-se ainda que a presença do íon sulfato, em solução, proporciona a complexação do cromo, aumentando a biossorção deste, pela biomassa *Sargassum sp.* .

Comprovou-se que reações de complexação e troca iônica ( com liberação de cálcio ), desempenham funções muito importantes na remoção de metais pela biomassa *Sargassum sp.* .

## 6 - SUGESTÕES

Nos experimentos em batelada:

- Investigar, em biomassa saturada e não mais utilizável, a viabilidade da recuperação completa do cromo, supostamente depositado em uma monocamada superficial, através de soluções concentradas de ácido sulfúrico.

- Construir curvas de adsorção, utilizando apenas o curtente Baycrom AB, e compará-las com as obtidas com efluente real, no presente trabalho.

- Construir curvas de adsorção, utilizando o efluente real e adsorventes comerciais. Comparar esses resultados com os resultados obtidos utilizando o efluente real e a biomassa *Sargassum sp.* .

- Investigar as prováveis diferenças de capacidade de remoção metálica, entre folhas e talos da biomassa.

- Investigar a possível liberação de iodo pela biomassa.

- Investigar quais os sítios de biossorção de maior importância, na retenção de cromo pela *Sargassum sp.* . Começando pelo grupo carboxila, cuja importância na remoção de cromo pode ser avaliada pela perda de eficiência da biomassa, após a esterificação de seus grupos carboxila superficiais.

- Investigar os mecanismos de interação entre os principais sítios ativos de biossorção e o cromo. Começando pelas reações de complexação do cromo.

Nos experimentos em contínuo:

- Aumentar a vazão de operação.
- Estudar a influência da vazão, na eficiência de remoção metálica.
- Aumentar a quantidade de biomassa em cada coluna.
- Estudar, em termos de custos, o uso de grandes quantidades de biomassa.
- Lavar a biomassa com água, em funcionamento contínuo por seis horas. Após secagem da biomassa, realizar experimento com efluente real, verificar se nesse caso há variação de pH ao longo das três colunas, e comparar os resultados obtidos.
- Realizar o processo de regeneração em batelada, durante quarenta e oito horas.
- Realizar o processo de regeneração com soluções de ácido sulfúrico em concentrações menores que 0,1 molar.
- No processo de regeneração, após a lavagem da biomassa com soluções fracas de ácido sulfúrico, lava-la com soluções levemente alcalinas, para a remoção da acidez residual.
- Realizar experimentos com efluentes que contenham os metais arsênio, chumbo e mercúrio.
- Investigar a viabilidade da utilização da biomassa *Sargassum sp.* como resina de troca iônica para uso em laboratório.

## 7 - BIBLIOGRAFIA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION ( 1982 ) - **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater** 14<sup>o</sup> ed. , Washington D.C. .

Artola, A. and Rigola, M. ( 1992 ) - Selection of Optimum Biological Sludge for Zinc Removal from Waste Water by a Biosorption Process. Biotechnology Letters, Vol. **14** , No 12.

Avery, Simon V. and Tobin, John M. (1993) - Mechanism of Adsorption of Hard and Soft Metal Ions to *Saccharomyces cerevisiae* and Influence of Hard and Soft Anions. Applied and Environmental Microbiology , Vol. **59** , No 9.

Baldi, Franco *et al.* (1990) - Chromium(VI) Resistant Yeast Isolated from a Sewage Treatment Plant. Applied and Environmental Microbiology , Vol. **56** , No 4.

Bartlett, Richmond J. (1991) - Chromium Cycling in Soils and Water. Environmental Health Perspectives , Vol. **92** , pp 17-24.

Beccari, M. *et al.* ( 1989 ) - Chromium Recovery from Tannery Sludge by

Incineration and Acid Extraction. Second International Symposium on Metals Speciation, Separation, and Recovery

Braile, P. M. e Cavalcanti, J. E. W. A. (1979) - **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo, CETESB.

Cid, Marcela Gonzalez *et al.* (1991): Leather Tanning Workers: Chromosomal Aberrations in Peripheral Lymphocytes and Micronuclei in Exfoliated Cells in Urine. Elsevier Science Publisher ( Biomedical Division ) - Mutation Research, **259** ( 1991 ) 197 - 201.

Claas, Isabel Cristina e Maia, Roberto A. (1994) - **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Porto Alegre, SENAI / RS .

Costa, Antônio C. A. *et al.* (1992) - Metabolically Mediated Cadmium Uptake and Cadmium Biosorption. Primeiro Seminário Latino Americano de Biodeterioração - Campos do Jordão - SP.

Costa, Antônio C. A. *et al.* (1995) - Tratamento de Efluentes Para Remoção de Metais Pesados. Metalurgia e Materiais , Vol. **51** , No 446.

Costa, Antônio C. A. *et al.* ( 1996 ) - Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed from a Zinc Production Plant . Minerals Engineering , Vol. **9** , No 8.

Crist, Ray H. *et al.* (1990) - Interaction of Metals and Protons with Algae. Ion Exchange in Adsorption and displacement by Protons. Environmental Science Technology , Vol. **24** , No 3.

Crist, Ray H. *et al.* ( 1992 ) - Interaction of Metals and Protons with Algae. Marine Algae, with Emphasis on Lead and Aluminum. Science Technology , Vol. **26** , No 3.

**Enciclopédia Delta Larousse** ( 1975 ) .

Fleming, C. A. *et al.* (1992) - Remobilization of Toxic Heavy Metals Adsorbed to Bacterial Wall-Clay Composites. Applied and environmental Microbiology , Vol. **56** , No 10.

Gardea-Torresday, Jorge L. *et al.* (1990) - Effect of Chemical Modification of Algal Carboxil Groups on Metal Ion Binding. Environmental Science Technology , Vol. **24** , No **9**.

Guan, Lin *et al.* (1993) - Equilibrium Sorption of Cr<sup>+6</sup> by a Consortia of Denitrifying Bacteria. Biotechnology Letters, Vol. **15**, July.

Hoinacki, Eugênio (1989) - **Peles e Couros**. SENAI / RS , Porto Alegre - RS .

Hoinacki, Eugênio *et al.* (1994) - **Manual Básico de Processamento do Couro**. SENAI / RS , Porto Alegre - RS .

Kong, Sungho *et al.* (1993) - Remobilization of Chromium from Starved and Fresh Bacterial Consortium. Biotechnology Letters , Vol. **15** , October.

Kvasnikov, E. I. *et al.* (1987) - Chromium Reducing Bacteria in Natural and Industrial Sewage. Microbiologiya , Vol. **57** , No 4.

Macaskie, Lynne E. (1991) - The Application of Biotechnology to the Treatment of Wastes Produced from the Nuclear Fuel Cycle. Critical Reviews in Biotechnology , Vol. **11** , No 1.

Mullen, M. D. *et al.* (1989) - Bacterial Sorption of Heavy Metals. Applied and Environmental Microbiology - Vol. **55** - No 12.



Rai, D.; Eary, L. E. and Zachara, J. M. (1989) - Environmental Chemistry of Chromium. The Science of the Total Environment , Vol. **86** , 15-23.

Ramalho, R. S, ( 1977 ) - **Introduction to Wastewater Treatment Processes** . Academic Press. New York , U.S.A. .

Srivastav, R. K. *et al.* ( 1994 ) - Treatment of Chromium and Nickel in Wastewater by Using Aquatic Plants. Water Research , Vol. **28** , No 7.

Tavares, C. R. G. ( 1992 ) - Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-Reatores de Leito Fluidizado Trifásico. Tese de Doutorado - COPPE / UFRJ .

Volesky, Bohumil - ( 1990 ) - **Biosorption of Heavy Metals**. CRC Press , Montreal , Canada .

Xiaojing Zhou *et al.* ( 1993 ) - A Process Monitoring / Controlling System for the Treatment of Water Containing Chromium ( +6 ). Water Research , Vol. **27** , No 6.

Yoshinobu Ishibashi *et al.* (1990) - Chromium Reduction in *Pseudomonas Putida*. Applied and Environmental Microbiology , Vol. **56** , No.7.

## 8 - ANEXOS

### 8.1 - Os Dados Experimentais

A seguir, serão apresentados os dados cinéticos obtidos nos experimentos ao longo deste trabalho, a fim de que possam ser utilizados por outros pesquisadores, como fonte de informações ou base para comparações.

Tabela 8.1: Os dados obtidos no experimento “ Batelada 1 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>	<b>cobre ( mg / L )</b>	<b>ferro ( mg / L )</b>	<b>zinco ( mg / L )</b>
0	1049	29	30	35
2	892	13	10	5
3	862	8	5	-
4	-	2	0	0
5	-	1	0	0
6	839	0	0	0
7	784	0	-	-
8	707	0	-	-
9	637	-	-	-
10	590	-	-	-
15	551	-	-	-
20	536	-	-	-
30	412	-	-	-
60	303	-	-	-
120	249	-	-	-
180	225	-	-	-
360	171	-	-	-
720	124	-	-	-

Tabela 8.2 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 2 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>chromo ( mg / L )</b>	<b>cálcio ( mg / L )</b>	<b>cobre ( mg / L )</b>	<b>zinco ( mg / L )</b>
0	1685	835	44	24
1	-	-	12	-
2	1355	-	6	9
3	-	-	3	6
4	1210	-	2	4
5	970	936	1	-
6	-	-	0	2
7	-	-	0	1
8	945	-	0	0
10	795	973	-	0
15	715	995	-	0
20	650	-	-	-
30	530	-	-	-
60	410	1216	-	-
120	200	-	-	-
360	165	1414	-	-
720	155	-	-	-
1020	-	1611	-	-

Tabela 8.3 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 3 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>	<b>cálcio ( mg / L )</b>	<b>cobre ( mg / L )</b>	<b>zinco ( mg / L )</b>
0	1596	811	32	35
1	1568	-	-	-
2	-	-	13	-
3	-	-	3	8
4	1508	-	1	-
5	-	886	0	4
6	-	918	0	0
8	1496	940	0	0
15	1492	960	-	0
20	1476	-	-	-
30	1452	-	-	-
60	1408	981	-	-
120	1320	-	-	-
300	1264	-	-	-
360	1192	984	-	-
720	1156	1160	-	-

Tabela 8.4 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 4 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>	<b>cálcio ( mg / L )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>	<b>cálcio ( mg / L )</b>
	Biomassa Lavada		Biomassa Não Lavada	
0	1732	949	1732	949
1	1688	962	-	-
2	1620	1012	1712	-
3	1584	1067	1672	1061
4	1536	-	-	-
5	-	1142	-	-
7	1520	1163	-	1072
9	-	1203	-	1089
10	-	-	1660	-
15	-	1250	-	-
20	-	1266	-	-
30	1508	-	-	1176
60	1496	1318	1520	1245
120	1472	-	1468	-
270	-	1320	1340	-
300	1356	1330	1328	1282
360	-	1364		1298
720	1312	1351	1304	1303

Tabela 8.5 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 5 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>
0	1760
5	1692
10	1688
20	1628
120	1464
180	1384
240	1344
300	1300
360	1276
720	1164

Tabela 8.6 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 6 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>
0	1776
2	1764
3	1720
5	1692
8	1652
9	1620
15	1482
60	1156
120	904
180	740
300	636
360	604
720	484

Tabela 8.7 : Os dados obtidos no experimento “ Batelada 7 ”.

<b>tempo ( min )</b>	<b>cromo ( mg / L )</b>
0	1776
2	1728
3	1720
8	1712
15	1644
30	1608
60	1512
180	1236
360	1076
720	952

Tabela 8.8 : Os dados utilizados na construção das quatro curvas de remoção, figuras 4.20 a 4.23 .

<b>tempo ( min )</b>	<b>Curva 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>Curva 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>Curva 3 Cr ( mg / L )</b>	<b>Curva 4 Cr ( mg / L )</b>
0	559	1227	3004	5112
2	452	1164	2776	-
6	367	1045	2700	4696
10	268	944	2484	4548
20	149	709	2232	-
30	99	575	1980	4128
60	88	358	1508	3592
90	-	-	-	3312
120	-	164	888	2852
180	-	116	-	-
240	-	92	592	-
300	22	-	-	2556
360	22	67	508	2288
720	21	66	276	2108
1440	20	60	252	1948

Tabela 8.9 : Os dados utilizados na construção da Isoterma de Langmuir.

<b>C</b> <b>( mg Cr / L )</b>	<b>1 / C</b>	<b>q</b> <b>mg Cr / g biomassa</b>	<b>1 / q</b>
20	0,0500	16,17	0,0618
60	0,0167	35,01	0,0286
252	0,0040	82,56	0,0121
1948	0,0005	94,92	0,0105

Tabela 8.10 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 1 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo</b> <b>( min )</b>	<b>coluna 1</b> <b>Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2</b> <b>Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3</b> <b>Cr ( mg / L )</b>
0	874	374	184
60	390	184	151
65	382	-	-
75	374	180	137
80	363	-	136
85	-	170	123
90	-	165	121
100	397	-	-
110	409	172	-
140	-	193	-
150	461	-	-
180	503	-	116
210	-	-	114
240	-	255	100
270	627	328	104
300	-	362	117
330	-	428	-
360	-	463	-
390	686	-	-
420	724	-	-



Tabela 8.11 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 1 ” com relação ao cobre.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Cu ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Cu ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Cu ( mg / L )</b>
0	14	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
65	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
75	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
85	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
100	Não detectado	Não detectado	Não detectado
110	Não detectado	Não detectado	Não detectado
140	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	Não detectado
300	Não detectado	Não detectado	Não detectado
330	Não detectado	Não detectado	-
360	Não detectado	Não detectado	-
390	Não detectado	-	-
420	Não detectado	-	-

Tabela 8.12 : Os dados obtidos no experimento “Contínuo 1” com relação ao zinco.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Zn ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Zn ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Zn ( mg / L )</b>
0	4	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
65	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
75	Não detectado	Não detectado	Não detectado
85	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
100	Não detectado	Não detectado	Não detectado
110	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	Não detectado
300	Não detectado	Não detectado	Não detectado
330	Não detectado	Não detectado	-
360	Não detectado	Não detectado	-
390	Não detectado	-	-
420	Não detectado	-	-

Tabela 8.13 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 2 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	899	926	514
30	-	-	500
60	-	532	-
80	-	-	554
90	921	-	-
100	-	-	-
110	890	494	-
120	884	-	870
130	-	-	859
150	867	-	-
160	-	-	846
180	-	736	-
190	-	-	804
210	838	-	-
250	-	-	799
270	834	784	-
280	-	788	757
300	-	788	-
330	828	-	-
360	842	791	-
390	882	798	-
420	882	-	-

Tabela 8.14 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 2 ”, com relação ao cobre.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	28	13	4
30	20	-	-
60	13	-	-
70	12	-	-
80	10	-	-
90	10	5	-
100	8	4	6
110	8	4	6
120	8	4	6
130	-	4	5
150	7	4	5
160	-	-	5
180	6	3	-
190	-	-	5
210	6	4	-
250	6	4	6
270	6	4	-
280	-	-	6
300	5	4	6
330	5	4	-
360	5	4	-
390	4	4	-
420	4	-	-

Tabela 8.15 : Os dados obtidos no experimento “Contínuo 3” com relação ao cobre.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Cu ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Cu ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Cu ( mg / L )</b>
0	9	Não detectado	Não detectado
30	Não detectado	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	Não detectado
300	Não detectado	Não detectado	-
330	Não detectado	Não detectado	-
360	Não detectado	-	-
390	Não detectado	-	-

Tabela 8.16 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 5 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	3335	2700	1630
45	-	-	1406
50	2958	1887	-
100	2796	-	-
105	-	-	1157
110	2675	-	-
115	-	1604	1109
120	2866	-	-
125	-	1680	-
135	-	-	1188
140	3009	-	-
145	-	1703	1234
150	3051	-	-
165	-	1769	1307
175	-	-	-
190	2848	-	-
195	-	-	1541
205	-	2239	-
225	-	2249	1677
250	3122	-	-
265	-	2304	-
280	3175	-	-
295	-	2521	-

Tabela 8.17 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 5 ”, com relação ao cálcio.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	1058	1794	2476
45	-	-	2610
50	1674	2499	-
90	1794	-	-
105	-	-	2659
110	1801	-	-
115	-	-	-
120	1798	-	-
125	-	2476	2645
135	-	2418	-
140	1771	-	-
145	-	2319	2551
150	1722	-	-
155	-	2269	2541
165	-	-	2533
175	-	2166	-
180	1602	-	-
195	-	-	2376
225	-	-	2279
235	-	2010	-
240	1446	-	-
265	-	1898	-
270	1430	-	-
295	-	1874	-
300	-	-	-
325	-	1696	-
360	1366	-	-

Tabela 8.18 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 6 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	1797	1192	1056
25	1432	1150	-
50	-	907	1046
60	1192	1056	1055
70	1212	1076	1056
80	1213	-	1104
90	1307	1120	-
100	1311	1166	1150
110	-	1207	-
120	1340	-	-
140	-	1271	1192
150	1353	-	-
170	-	1298	-
180	1406	-	-
200	-	-	-
210	1466	-	-
230	-	1355	-
240	1556	-	-
270		-	-



Tabela 8.19 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 6 ” com relação ao cobre.

tempo ( min )	Coluna 1 Cu ( mg / L )	Coluna 2 Cu ( mg / L )	Coluna 3 Cu ( mg / L )
0	8	Não detectado	Não detectado
30	Não detectado	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	Não detectado
300	Não detectado	Não detectado	-
330	Não detectado	Não detectado	-
360	Não detectado	-	-
390	Não detectado	-	-

Tabela 8.20 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 6 ” com relação ao zinco.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Zn ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Zn ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Zn ( mg / L )</b>
0	6	Não detectado	Não detectado
30	Não detectado	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	Não detectado
300	Não detectado	Não detectado	-
330	Não detectado	Não detectado	-
360	Não detectado	-	-
390	Não detectado	-	-

Tabela 8.21 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 7 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	21	14	16
20	-	15	-
25	-	-	16
30	17	-	-
45	-	16	-
50	-	-	18
55	-	16	-
60	14	-	16
65	-	16	-
70	13	-	15
75	-	16	-
80	13	-	17
85	-	16	-
90	13	-	15
95	-	14	-
100	-	-	16
105	-	13	-
110	13	-	-
120	13	-	-
135	-	16	-
165	-	16	-
180	13	-	-
195	-	16	-
210	14	-	-
240	-	-	-
270	15	-	-

Tabela 8.22 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 8 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	4	Não detectado	Não detectado
30	Não detectado	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
100	Não detectado	Não detectado	Não detectado
110	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	Não detectado
270	Não detectado	Não detectado	-
300	Não detectado	Não detectado	-
330	Não detectado	-	-
360	Não detectado	-	-

Tabela 8.23 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 9 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	97	35	35
30	-	35	-
35	48	-	-
65	-	35	-
75	-	32	34
85	-	-	32
95	35	32	-
105	35	-	32
125	34	-	-
135	-	-	32
155	-	32	-
165	-	-	-
185	34	-	-
195	-	-	32
215	-	31	-
225	-	-	32
245	36	32	-
255	-	-	31
275	39	32	-
285	-	-	31
305	39	-	-
315	-	-	30
335	40	33	-
345	-	-	-
365	42	34	-
395	45	-	-
425	48	-	-

Tabela 8.24 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 10 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>Coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>Coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>Coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	8	Não detectado	Não detectado
30	Não detectado	Não detectado	Não detectado
60	Não detectado	Não detectado	Não detectado
70	Não detectado	Não detectado	Não detectado
80	Não detectado	Não detectado	Não detectado
90	Não detectado	Não detectado	Não detectado
120	Não detectado	Não detectado	Não detectado
150	Não detectado	Não detectado	Não detectado
180	Não detectado	Não detectado	Não detectado
210	Não detectado	Não detectado	Não detectado
240	Não detectado	Não detectado	-
270	Não detectado	Não detectado	-
300	Não detectado	-	-
330	Não detectado	-	-

Tabela 8.25 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 12 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	18	26	32
25	28	32	31
50	26	32	30
60	23	32	29
80	22	30	28
110	22	28	27
140	22	27	26
170	22	26	26
200	22	26	25
230	23	25	26
260	22	25	25
290	22	25	-
320	23	24	-
350	23	-	-
380	23	-	-

Tabela 8.26 : Os dados obtidos no experimento “ Contínuo 13 ”, com relação ao cromo.

<b>tempo ( min )</b>	<b>coluna 1 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 2 Cr ( mg / L )</b>	<b>coluna 3 Cr ( mg / L )</b>
0	25	30	27
15	27	-	-
30	31	31	29
40	30	-	-
50	-	28	29
60	28	27	-
80	-	26	27
90	25	-	-
110	26	26	-
120	25	-	-
150	24	-	-



## 8.2 - Legislação Ambiental

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - IBAMA, na Resolução CONAMA número 001, de 23 de janeiro de 1986, publicada no Diário Oficial da União de 17 de fevereiro 1986, estabeleceu definições, responsabilidades, critérios básicos, e diretrizes para o uso e implementação da avaliação de impacto ambiental, como um dos instrumentos da política nacional do meio ambiente.

O artigo 21 dessa resolução estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água receptores se obedecerem as seguintes condições:

a - pH : entre 5 e 9 .

b - Temperatura : inferior a 40 °C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C .

c - Materiais sedimentáveis : até 1,0 mL / L em teste de uma hora em cone de Imhoff. Para lançamentos em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes.

d - Regime de vazão de lançamento com vazão máxima de 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor.

e - Óleos e graxas : até 20 mg / L de óleos minerais, e até 50 mg / L de óleos vegetais e gorduras animais.

f - Ausência de materiais flutuantes.

g - Valores máximos permitidos das seguintes substâncias:

Amônia : 5,00 mg / L ;

Arsênio total : 0,50 mg / L ;

Bário : 5,00 mg / L ;

Boro :	5,00 mg / L ;
Cádmio :	0,20 mg / L ;
Cianetos :	0,20 mg / L ;
Chumbo :	0,50 mg / L ;
Cobre :	1,00 mg / L ;
Cromo hexavalente :	0,50 mg / L ;
Cromo trivalente :	2,00 mg / L ;
Estanho :	4,00 mg / L ;
Fenóis :	0,50 mg / L ;
Ferro solúvel:	15,00 mg / L ;
Fluoretos :	10,00 mg / L ;
Manganês solúvel :	1,00 mg / L ;
Mercúrio :	0,01 mg / L ;
Níquel :	2,00 mg / L ;
Prata :	0,10 mg / L ;
Selênio :	0,05 mg / L ;
Sulfetos :	1,00 mg / L ;
Sulfitos :	1,00 mg / L ;
Zinco :	5,00 mg / L ;
Compostos organofosforados :	1,00 mg / L ;
Carbonatos totais :	1,00 mg / L ;
Sulfeto de carbono :	1,00 mg / L ;
Tricloroeteno :	1,00 mg / L ;
Clorofórmio :	1,00 mg / L ;
Tetracloroeto de carbono :	1,00 mg / L ;
Dicloroeteno :	1,00 mg / L ;
Pesticidas e solventes :	0,05 mg / L .

h - Tratamento especial se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microrganismos patogênicos.