TRATAMENTO DE EFLUENTES COM CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO CIANOBACTÉRIAS

Daniela Vidal Vasconcelos[(1)]
Bacharel em Engenharia Ambiental.
Leandro Bronzato Guimarães [(2)]
Bacharel em Engenharia Ambiental.
Felipe Abrantes de Souza [(3)]
Bacharel em Engenharia Ambiental.
Amarildo de Oliveira Ferraz [(4)]
Professor Orientador

Endereço[(1)]**:** Avenida Dezessete de Julho, 226, apartamento 210 – Aterrado – Volta Redonda – Rio de Janeiro - CEP: 2213-200 - Brasil - Tel: +55 (24) 99534775
e-mail: **dani-vasconcelos@hotmail.com**

RESUMO

O atual estágio de desenvolvimento humano vem contribuindo para a geração de resíduos industriais com altas taxas de contaminação que são descartados no meio ambiente, afetando fauna e flora. Dentre os metais pesados mais tóxicos destaca-se o cromo, que na sua forma hexavalente é um potente agente carcinogênico. O presente trabalho avalia a viabilidade da adsorção desse poluente por cianobactérias no tratamento de efluentes contaminados. Utilizou-se água do próprio manancial onde se encontravam as cianobactérias para a realização do estudo, sendo a este adicionado cromo até o mesmo atingir as concentrações de 10 a 30ppm. A partir daí foram executados diversos testes em batelada e contínuo a fim de verificar o comportamento da cianobactérias em diferentes condições, alterando o pH e a concentração de cromo do efluente bruto. Durante os testes foram retiradas amostras para execução da análise pelo método colorimétrico seguindo a ABNT NBR 13738. Após algumas semanas de monitoramento e análises, observaram-se resultados satisfatórios na redução da concentração de cromo no efluente, considerando como princípio de redução do contaminante os processos de bioacumulação e adsorção como os mais relevantes.

PALAVRAS-CHAVE: Cianobactérias, Cromo Hexavalente, Análise Colorimétrica

INTRODUÇÃO

A degradação dos corpos hídricos pelos metais pesados vem despertando a atenção para os tratamentos visando à melhoria da qualidade da água. Os efluentes contendo cromo hexavalente, devido a sua alta toxicidade, necessitam de tratamento antes de serem lançados nos corpos receptores.

As vias biológicas para tratamento de efluentes desenvolvem-se em alta velocidade por todo o mundo por apresentarem custo reduzido e eficiência comprovada, além de não gerar lodos ou lamas tóxicas, comuns em processos físico-químicos, desprendendo-se da necessidade de aterros industriais para descartá-las.

A biossorção representa um avanço significativo no tratamento de efluentes, pois permite a adsorção dos poluentes pelos microorganismos e a sua imobilização, retirando-o da cadeia alimentar e evitando, no caso do cromo hexavalente, o fenômeno da bioacumulação e biomagnificação.

Há vários estudos sobre tratamento físico-químico de efluentes crômicos, devido a seu uso em indústrias de galvanoplastia e em curtumes. A utilização de cianobactérias é uma alternativa econômica para o tratamento destes efluentes comparando-se aos sistemas de tratamento convencionais.

Portando, a intenção do estudo em pauta é verificar a eficiência da redução de cromo hexavalente através da ação de cianobactérias retiradas do aterro controlado no município de Volta Redonda, de forma a poder-se lançar o efluente em questão nos corpos receptores dentro dos padrões estabelecidos na legislação vigente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cromo

As informações iniciais a respeito do descobrimento de substâncias que continham cromo datam de 1766, quando o Professor de química de St. Petersburg, Johann Gotlab Lehmann, registrou que encontrara um mineral até ali desconhecido, de coloração alaranjada e proveniente de minas de exploração de ouro da Sibéria. Posteriormente, o mineral encontrado seria descrito como crocoita (HAYASHI, 2001).

Nicolas-Louis Vanquelin e Macquart observaram, em 1794, que o mineral crocoita continha óxido de chumbo, além de ferro, alumínio e oxigênio. Em 1797, Vanquelin provou que o chumbo estaria ligado ao ácido crômico e conseguiu isolar o metal, aquecendo a mistura de acido crômico e carbono. O metal descoberto recebeu o nome de cromo, proveniente do grego *croma*, que significa cor, devido ao espectro de cores que os compostos cromados apresentam (HAYASHI, 2001).

O cromo (ou crómio) é um metal resistente à corrosão, de elevado ponto de fusão (1860°C) e aspecto físico branco prateado. É quimicamente inerte, ou seja, não é facilmente oxidável em temperatura ambiente. Tal característica é aproveitada pela indústria metalúrgica, utilizando-se de cromo para recobrimento de chapas metálicas objetivando um maior brilho e resistência à corrosão.

Possui número atômico 24, massa atômica de 52 u, é um metal de transição da tabela periódica (grupo VI-B) e configuração eletrônica $3d^5 4s^1$. Devido à sua distribuição eletrônica, o cromo não difere significativamente os seus potenciais de ionização, podendo apresentar diversos estados de oxidação. Os mais comuns são os estados +3 e +6, sendo que os estados +2 e +4 são os de menor ocorrência e relevância (RUSSELL, 1994). O estado de oxidação mais estável é o cromo (III), tanto em estado sólido quanto em solução aquosa. Observa-se que, em soluções alcalinas, o cromo (III) é facilmente oxidado para cromo (VI) (LEE, 1997 *apud* SILVA, 2001).

Altamente oxidante em meio ácido, o cromo hexavalente possui a sua existência coordenada à ocorrência de oxigênio. Suas espécies mais usuais são os sais cromato (CrO_4^{-2}) e dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$). Nestas formas, o cromo é altamente tóxico, principalmente em sistemas aquáticos ou em soluções presentes no solo, sendo o dicromato ainda mais nocivo do que o cromato (SILVA, 2001). As soluções aquosas de cromato são essencialmente básicas, enquanto as soluções aquosas de dicromato são ácidas.

A toxidade superior do cromo hexavalente sob a sua forma trivalente justifica-se pela sua maior solubilidade e mobilidade em água. A forma hexavalente é bastante estável em água, provavelmente pela baixa quantidade de agentes redutores. Já o cromo trivalente é um micronutriente essencial à saúde do mamífero.

O cromo não é encontrado em forma de cromo metal na natureza. A sua maior ocorrência é na forma de minério, a cromita – $FeCr_2O_4$ (HAYASHI, 2001).

A concentração média do metal é em torno de 100 ppm nas rochas, 0,5 ppb nos mares, 1 ppm em correntes hídricas, 0,23 ppm em plantas terrestres e 1ppm em plantas marinhas (SEILER E SIEGEL, 1988 *apud* HAYASHI, 2001).

Em fontes naturais de água, o cromo está presente em concentrações extremamente baixas, sendo que, nos oceanos, a concentração encontrada é inferior a 1 ppb. Em águas pluviais, a concentração do metal oscila consideravelmente devido a diversos fatores, destacando-se a poluição industrial como um deles. Estima-se que esta concentração não ultrapasse 10 ppb (SEILER E SIEGEL, 1988 *apud* HAYASHI, 2001).

A concentração do metal no ar também varia consideravelmente, sendo que áreas próximas a centros industriais apresentam uma maior concentração.

Outra fonte de emissão de cromo que deve ser considerada é a atividade vulcânica. As concentrações do metal em poeiras vulcânicas podem chegar a concentração de 500 µg/g. Estima-se que a contribuição para a atmosfera do material relacionado à atividades vulcânicas chegue à 3900 ton/ano de cromo (NRIAGU E NIEBOR, 1988 *apud* DALCIN, 2009).

Processos industriais geradores de efluentes cromados

O cromo hexavalente existente nos corpos hídricos é proveniente, em sua totalidade, de atividades antrópicas. O metal é encontrado em efluentes de indústrias de galvanoplastia, decapagem de metais, explosivos, papéis, fotografias, tintas, águas de refrigeração, cerâmicas, curtumes, e, ainda, na produção de cromatos, materiais refratários, ligas ferro-cromo, dicromatos, pigmentos e vernizes. (BRAILE E CAVALCANTI, 1993 *apud* AMORIM, 2000). Em termos quantitativos, os maiores consumidores de cromo são indústrias de processos metalúrgicos, de materiais refratários e de matéria-prima para processos (MOORE E RAMAMOORTHY, 1984 apud HAYASHI, 2001).

Os sais de cromo foram utilizados, inicialmente, como pigmentos para a indústria têxtil. Com o advento do petróleo, os corantes utilizados passaram a ser substituídos por outros à base de petróleo. (HAYASHI, 2001).

A partir do século XIX, a indústria metalúrgica começou a utilizar o cromo de forma mais maciça, obtendo-o através da cromita e utilizando-o na produção de ligas metálicas, combinando-o com ferro, oferecendo ao aço dureza elevada, tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais componentes do aço inoxidável (AMORIM, 2000).

O cromo também é utilizado na indústria de refratários para fabricação de tijolos e blocos refratários, pois apresenta elevado ponto de fusão, expansão térmica moderada e estrutura cristalina estável. (AMORIM, 2000). Os blocos refratários à base de cromita são utilizados em câmaras de reaquecimento de indústrias de vidro e como revestimentos de fornos. (HAYASHI, 2001).

Compostos crômicos também são utilizados em indústrias para a síntese de sacarina, acido benzóico, antraquinona, canfora e fibras sintéticas, além de oxidantes e catalisadores no branqueamento e purificação de óleos e gorduras e no aumento da impermeabilização de colas, tintas e géis. (MOORE E RAMAMOORTHY, 1984 *apud* HAYASHI, 2001).

Toxicologia e efeitos nocivos do cromo

O Cromo possui propriedades benéficas e maléficas aos seres humanos. Em sua forma trivalente, é um elemento traço essencial ao metabolismo, atuando na redução da glicose sanguínea e na diminuição do colesterol LDL, sendo utilizado, inclusive, para tratamento em casos de diabetes (OLIVEIRA, 2008).

O Cr(III) é encontrado em alimentos como brócolis, cereais, queijo, fígado, levedura de cerveja, pães de grão, etc.

Já em sua forma hexavalente, o cromo apresenta uma maior toxicidade do que a forma trivalente, apesar de não ser cumulativo. Os sais de cromo são, geralmente, solúveis ao pH biológico e têm, portanto, fácil penetração nas membranas. Os compostos de Cr(VI) são, em sua maioria, irritantes e corrosivos, atacando o sistema respiratório e a pele (HAYASHI, 2001). Espécies aniônicas do metal em sua forma hexavalente são consideradas cancerígenas e mutagênicas.

A irritação causada pelo contato com cromo hexavalente torna-se preocupante se há absorção pelo trato intestinal, apesar de não serem comuns casos de envenenamento com cromo.

Sistemas convencionais de redução de cromo em efluentes

Os tratamentos mais comuns para a remoção de metais em água são a oxidação química, troca iônica, osmose reversa, adsorção, ultrafiltração, eletrodiálise, entre outros.

Nos tratamentos convencionais para remoção de metais em água, o cromo é reduzido, na maioria dos processos, através de precipitação química, utilizando para tal um sistema em duas etapas: inicialmente, reduz-se o metal para cromo trivalente, e, posteriormente, precipita-se o material gerado utilizando compostos de hidrogênio. Há, ainda, a possibilidade de redução utilizando metabissulfito. Há necessidade de controlar o pH do processo.

Os outros sistemas citados são utilizados em processos específicos, pois apresentam elevado custo e geram, como saída, um efluente de considerável pureza, podendo, inclusive, ser reutilizado no processo fabril.

Cianobactérias

As cianobactérias são organismos procariontes fotossintéticos gram-negativos (ADAMS e DUGGAN, 1999; MANKIEWICZ *et al*. 2003). Contrariamente à maioria dos procariotas, apresentam uma grande diversidade morfológica, fisiológica e metabólica (ADAMS e DUGGAN 1999; DITTMANN E WIEGAND 2006). Morfologicamente compreendem organismos unicelulares, coloniais ou formas filamentosas multicelulares (WHO, 1999).

Registros fósseis apontam para a existência de cianobactérias, tanto unicelulares, como filamentosas, há pelo menos 3,5 bilhões de anos, tendo sofrido poucas alterações até aos dias de hoje (ADAMS e DUGGAN, 1999). Assim, estes organismos encontram-se entre os pioneiros da vida na terra, tendo sido provavelmente um dos primeiros produtores de matéria orgânica e libertadores de oxigênio para a atmosfera primitiva (WHO, 1999). A taxa de evolução extremamente lenta deve-se provavelmente à elevada capacidade de tolerância destes organismos às intempéries (ADAMS e DUGGAN, 1999), ocorrendo principalmente em superfícies, onde toleram diferentes gradientes de salinidade, temperatura e intensidade luminosa. Podem ainda ocorrer em rochas e solos, desertos e regiões vulcânicas (WHO, 1999). Podem formar associações simbióticas com uma grande variedade de organismos como fungos, briófitas, pteridófitas, gimnospérmicas e angiospérmicas (ADAMS e DUGGAN, 1999; WHO, 1999). Observa-se, na figura 01, a cianobactéria utilizada nos ensaios em microscopia.



Figura 01 – Cianobactéria utilizada
Fonte: Acervo do autor

Estrutura das cianobactérias

São organismos fotoautotróficos, que realizam a fotossíntese de modo semelhante à realizada nos cloroplastos de algas eucarióticas e plantas superiores (ADAMS e DUGGAN, 1999). O fato de serem organismos fotossintéticos, e devido a suas características morfológicas e ao seu tamanho, inicialmente as cianobactérias foram classificadas como “algas azuis-verdes”. Contudo, quando nos anos 70 começou a

perceber-se a sua natureza procariontica, o nome de cianobactéria foi começando a ser mais aceito (ADAMS e DUGGAN, 1999). Contrariamente às microalgas eucariónticas, as cianobactérias não possuem organelas subcelulares delimitados por membranas (WHO, 1999). Apesar de possuírem um mecanismo de fotossíntese semelhante ao das algas, não possuem cloroplastos (ADAMS e DUGGAN, 1999; MANKIEWICZ et al., 2003) e os pigmentos fotossintéticos encontram-se nos tilacódes (WHO, 1999). Elas contem clorofila-a, carotenos, xantofilinas, c-fitocianina azul e c-ficocianina vermelha, sendo que as duas últimas são exclusivas das cianobactérias (MANKIEWICZ et al., 2003).

As cianobactérias possuem um metabolismo secundário bastante ativo. Metabólitos secundários referem-se aos compostos que não são usados pelo próprio organismo no seu metabolismo primário, ou seja, na divisão celular, incluindo compostos que atuam como hormonas antibióticos, aleloquimicos e toxinas (CARMICHAEL, 1992; VASCONCELOS, 2010). Toxinas são metabólitos secundários que tem efeitos adversos em outros tecidos, células ou organismos (CARMICHAEL, 1992; PEARSON E NEILAN, 2008). Contudo, nem todas as cianobactérias produzem compostos tóxicos, havendo, no entanto, uma larga dispersão mundial dos gêneros potencialmente produtores (CARMICHAEL, 1992).

Uso das cianobactérias como agente despoluidor

Muito embora haja diversos trabalhos sobre degradação com microorganismos heterotróficos, isto são, microorganismos encontrados em diferentes sistemas, os estudos envolvendo cianobactérias e microalgas em ecossistemas aquáticos são escassos. As cianobactérias combinam metabolismo aeróbico em suas células vegetativas com metabolismo anaeróbico nas suas células diferenciadas; os heterocistos são amplamente distribuídos em ecossistemas, incluindo aqueles poluídos. Cianobactérias podem degradar tanto hidrocarbonetos aromáticos de ocorrência natural, como xenobióticos e servirem, portanto, para descontaminação *in situ* de lagos, campos alagados, solos, ambientes marinhos e rios. Sob condições de crescimento fotoautotrófico, a cianobactéria marinha *Agmenellum quadruplicatum* metaboliza fenantreno e duas cianobactérias filamentosas, *Arabaena sp*. e *Nostoc ellipsosporum* apresentam uma capacidade natural de degradar lindane, um pesticida alifático altamente clorado.

Cianobactérias e suas propriedades de biossorção e bioacumulação

A partir do momento que os pesquisadores perceberam que era possível explorar a diversidade microbiana para a obtenção de espécies que apresentassem potencial para a retirada de substâncias que interferem negativamente no ambiente, surgiu a biorremediação por microrganismos. Os microrganismos são biorremediadores bastante eficientes, como exemplo pode citar a remoção biológica de cromo dos efluentes, a qual pode oferecer uma alternativa de remediação desse metal mais eficiente do que os processos físico-químicos convencionais (WAIHUNG *et al.*, 1999). A grande diversidade de microrganismos contribui para o aumento dessa eficiência; as bactérias possuem quatro mil e setecentas espécies descritas o que representa 12% do total de quarenta mil espécies estimadas (BULL, GOODFELLOW, SLATER, 1992), o que mostra que ainda existe um grande potencial a ser explorado.

Estudos recentes no campo da biotecnologia incluem pesquisas com microrganismos biorremediadores de metais pesados, removendo estes via mecanismos ativos ou passivos. A biossorção é um processo no qual se emprega biomassa vegetal ou microbiana na retenção, remoção e recuperação de metais pesados em ambientes líquidos. Fungos, bactérias, leveduras, algas e plantas podem remover metais pesados de soluções aquosas em quantidades substanciais. As cianobactérias tem capacidade de retirar metais pesados da água, podendo ser usado como biorremediador desses metais, sendo uma ótima alternativa de descontaminação ambiental.

A biossorção é caracterizada por ser um processo com duas fases, uma independente de energia e atividade metabólica que chamamos de adsorção ou captação passiva e outra, dependente de energia e do metabolismo, a absorção. A adsorção apresenta vantagens econômicas, já que dispensa a utilização de meios de cultura (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). Células vivas e mortas são capazes de acumular metais, podendo apresentar diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo do metabolismo.

A biossorção é caracterizada por ser um processo com duas fases, uma independente de energia e atividade metabólica que chamamos de adsorção ou captação passiva e outra, dependente de energia e do

metabolismo, a absorção. A adsorção apresenta vantagens econômicas, já que dispensa a utilização de meios de cultura. A biossorção pode ainda, dependendo da localização do metal após ser removido da solução, ser incorporado à biomassa por acumulação extracelular ou precipitação, sorção pela superfície celular ou acumulação intracelular (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Na adsorção os microrganismos seqüestram o metal por meio de ligações de superfície, entretanto, no processo de absorção, os metais são concentrados por meio de uma combinação de reações de superfície como precipitações e formação de complexos intra e extracelulares. Porém, existem limitações práticas significativas para sistemas que empregam a absorção, como a inibição do crescimento celular quando a concentração dos íons dos metais torna-se muito elevada, ou há elevada toxicidade dos resíduos hídricos, como valores de pH extremos e altas concentrações de sais. O processo ativo de biorremoção também requer fornecimento de nutrientes adequados, aeração e temperaturas para o crescimento dos microrganismos. Dessa forma, o processo de adsorção mostra-se, de fato, economicamente mais vantajoso. No entanto, se a combinação de absorção e adsorção aumentarem a eficiência do processo de remoção do metal pesado, a relação custo-benefício seria beneficiada e tal processo seria mais vantajoso.

A biossorção de metais pesados segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão da parede celular e membranas (VOLESKY e HOLAN, 1995).

A biossorção depende de parâmetros como pH, tipo de metal, concentração do íon, concentração da biomassa, volume, temperatura, ocorrência de pré-tratamento físico ou químico da biomassa e a presença de vários ligantes na solução. Os grupos carboxílicos têm sido identificados como um dos principais ligantes de metais (MAJIDI, LAUDE, HOLOCOMBRE, 1990). White e Gadd (1990) afirmaram que a absorção depende exclusivamente de fatores como pH, tempo de residência, concentrações dos íons metálicos e da biomassa, além do estado fisiológico da cultura.

Existem diversos grupos químicos que poderiam atrair e reter metais na biomassa, dentre eles, grupos acetamidas da quitina, polissacarídeos estruturais de parede celular de fungos, grupos aminas e fosfatos em ácidos nucléicos, grupos amidos, sulfidrilas e carboxilas em proteínas e grupos hidroxilas em polissacarídeos (VOLESKY e HOLAN, 1995).

A maioria dos estudos de biossorção utiliza a metodologia de quantificação do metal pesado absorvido ou adsorvido pela biomassa das cianobactérias por meio do espectrofotômetro de absorção atômica, pela diferença entre a quantidade de cromo contida na solução antes do contato com a biomassa e a quantidade de cromo depois do contato com a biomassa, ou seja, de forma indireta. O espectrofotômetro de absorção atômica apresenta a vantagem de ser capaz de quantificar íons cromo em níveis baixos com alta seletividade, permitindo uma quantificação precisa da quantidade de cromo biossorvida pela biomassa, com confiabilidade e repetibilidade.

Cianobactérias crescem facilmente, produzem elevada quantidade de biomassa e são capazes de crescer numa ampla variedade de substratos, o que facilita os estudos em laboratório.

Toxidade

A liberação de toxinas para a água é talvez o efeito mais dramático resultante da decomposição das cianobactérias. Durante a maior parte da vida das células das cianobactérias, as toxinas são produzidas e mantêm-se dentro das mesmas, sendo apenas liberadas quando ocorrência da lise celular, quando estas são ingeridas pelo zooplâncton e organismos aquáticos , animais domésticos ou selvagens, ou por humanos, podendo causar efeitos agudos e crônicos nos seres.

As intoxicações agudas ocorrem por contato, acidental ou não, com grandes massas de cianobactérias na pratica de natação ou mergulho em águas com estes organismos, por inalação ou por ingestão de água contaminada com grandes quantidades de toxinas.

Inicialmente os sintomas decorrentes de intoxicações por contato podem ser semelhantes aos obtidos com a "febre dos fenos", ocorrendo obstrução nasal, conjuntivite e asma, e as intoxicações por ingestão podem

originar dores de cabeça, náuseas, perturbações gastrointestinais e diarréia (DILLENBERG & DEHNEL, 1960).

As intoxicações crônicas são mais difíceis de detectar, especialmente porque a sintomatologia não é típica deste tipo de intoxicação, e é resultado geralmente da ingestão repetida de pequenas doses de toxinas de cianobactérias. As hepatotoxinas - microcistinas e nodularina - são as toxinas mais comuns na produção de intoxicações crônicas. Uma vez que atuam a nível hepático através da alteração da forma dos hepatócitos e destruição da estrutura sinusoidal.

Relacionado com este aspecto está o fato de as microcistinas poderem atuar como promotores de tumores. Experiências realizadas com murganhos aos quais foi aplicada uma substância cancerígena na pele e administrada oralmente água contendo microcistinas, demonstraram que estes animais desenvolveram tumores muito maiores do que os que consumiram água sem toxinas (CHORUS E BARTRAM, 1999).

Legislação ambiental

O cromo, como é um composto químico que traz danos a saúde humana, há legislação diversa que estabelece padrões de lançamentos e de potabilidade da água para este composto.

No Brasil as normas aplicadas são a Resolução CONAMA 357/05, e a Portaria 518 do Ministério da Saúde.

A Portaria 518 do Ministério da Saúde estabelece o padrão de 0,05 ppm (ou mg/L) de cromo total na água potável. A resolução CONAMA 357/05 estabelece padrões de lançamento para corpos hídricos de 0,05 ppm de concentração de cromo no efluente que será lançado.

Alguns estados possuem em sua legislação padrões próprios de lançamento de cromo, total e hexavalente, em corpos hídricos, conforme tabela 01. Este é o caso de Minas Gerais, com a deliberação normativa COPAM nº 10/86; do Rio de Janeiro, com a Norma Técnica 202. R-10, da CECA; com a Portaria 05/89, do Rio Grande do Sul, e o decreto 8468/76 do estado de São Paulo.

Tabela 01 - Padrões de lançamento de cromo total e hexavalente

Estado	**Cromo total (mg/L)**		**Cromo Hexavalente (mg/L)**	
Minas Gerais	**-**		**0,05**	
Rio de Janeiro	**0,5**		**-**	
Rio grande do Sul	**0,5**		**0,1**	
São Paulo	**Corpos D'água**	**Rede de Esgoto**	**Corpos D'água**	**Rede de Esgoto**
	5,0	**5,0**	**0,1**	**1,5**

MATERIAIS E MÉTODOS

Captação do Efluente

O efluente utilizado foi captado em uma lagoa no aterro controlado do município de Volta Redonda, próximo a lagoa de chorume, conforme a figura 02, e com a autorização da Secretaria Municipal de Meio Ambiente (ANEXO 02). Foram coletadas e preservadas, segundo a ABNT NBR 9898, 15 litros de efluente da lagoa para o uso em todos os testes.

A amostra utilizada para análise foi produzida em laboratório, reagindo o efluente da lagoa com dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$ - a 99.9%, para atingir a concentração de 10 ppm de cromo hexavalente no efluente.



Figura 02- Lagoa onde foram coletadas as cianobactérias
Fonte: Acervo do autor

Adequação do Efluente

Para atingir a concentração de 10 ppm de cromo hexavalente no efluente foi preciso medir a absorbância de uma amostra da água coletada. Utilizando a análise colorimétrica, conforme ABNT NBR 13738, levantou-se a concentração de cromo atual no efluente, através da equação 01, obtida perante a curva de calibração, conforme o gráfico 01.

$Y = 6{,}693x$ (equação 01)

Como a absorbância do efluente bruto foi igual a 0,006, substitui-se esse valor no x e encontra-se Y, que é a concentração de cromo no efluente, ou seja, 0,04mg/L. Como a concentração de cromo na amostra deverá ser de 10 mg/L e como o efluente já possui concentração de 0,04mg/L, a concentração de cromo na amostra é o resultado da soma desses valores que é igual a 10,04mg/L.

Utilizando a equação 02, obtém-se a quantidade de cromo hexavalente que deve ser adicionada no efluente para atingir a concentração de 10,04 mg/L.

Concentração de Cromo:

$$C(mg/L) = \frac{m}{V}$$ (equação 02)

$$10\,mg/L = \frac{m}{5{,}6L}$$

$$m = 56\,mg\ de\ cromo/\ L\ de\ efluente$$

Obtida a quantidade de Cromo, calculou-se a quantidade de Dicromato de Potássio a ser adicionada no efluente. A equação 03 utiliza a massa molar do Dicromato de Potássio e a do cromo para encontrar a massa de Dicromato a ser adicionada.

$$m\ Dicromato = m\ Cromo\ .\frac{294}{2\ .52}$$ (equação 03)

$$m\ Dicromato = 56\ .\frac{294}{2\ .52}$$

$$m\ Dicromato = 158{,}25\ mg$$

158,25 miligramas é igual a 0,158 gramas.

Após a adição de 0,158 gramas de Dicromato em 5,6 litros de efluente, foi colocado na unidade piloto, juntamente com 300 gramas de bactérias e posta em funcionamento, por quatro semanas.

Cianobactérias Utilizadas

As cianobactérias utilizadas foram coletadas na mesma lagoa onde foi coletado o efluente, próximo a lagoa de chorume, no entorno do aterro controlado do município de Volta Redonda,. Foram coletadas e preservadas 5,5 litros de cianobactérias, conforme figura 03. Acredita-se que as cianobactérias sejam da família *Rhizoclonium sp.*



Figura 03 – Cianobactérias coletadas
Fonte: Acervo do autor

Descrição da unidade piloto

Foi projetada uma unidade piloto com capacidade de 5,6 litros. Com dimensões de 20 centímetros de altura, sendo que 16 centímetros são de altura útil, 15 centímetros de largura e 25 centímetros de comprimento, possuindo uma inclinação de 60° em uma de suas faces, com dois orifícios que auxiliam na retirada do excesso de bactérias e na retirada de amostras do efluente, conforme figura 04.

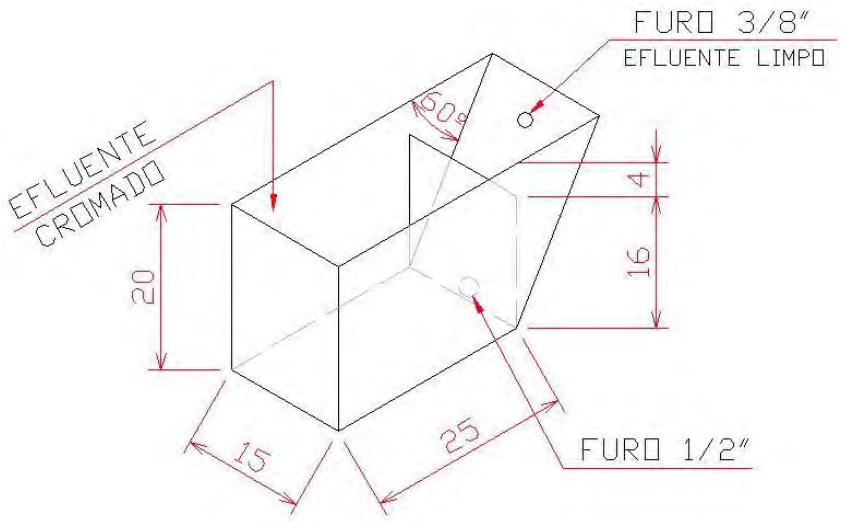


Figura 04 - Unidade Piloto e suas dimensões
Fonte: Acervo do autor

O efluente era bombeado através de bombas peristálticas de um reservatório para a unidade piloto. A agitação era promovida através de um agitador mecânico, que, além de promover o aumento da quantidade de oxigênio dissolvido no efluente, visava maximizar o contato das bactérias com o efluente crômico. O agitador imprimia uma rotação média de 20 RPM. Uma lâmpada dicróica, de 50 watts e 127 volts, foi instalada a 20 centímetros da borda superior da massa de cianobactérias na unidade piloto, durante todo o ensaio, simulando a luz solar e, consequentemente, estimulando a fotossíntese das bactérias.

Testes de Bancada em Batelada

Foram realizados testes de bancada, em batelada, para comprovar a viabilidade do processo de tratamento, utilizando a metodologia analítica da NBR 13738.

Foram preparados diversos padrões e realizadas diversas leituras da absorbância desses padrões, através do espectrofotômetro.

A partir desses padrões foram iniciados os testes. Em paralelo, foi colocada em funcionamento a unidade piloto, para teste contínuo e vários Becker, para teste em batelada, contendo efluente crômico e as cianobactérias.

Os testes de bancada consistiram em adicionar um litro de efluente em um Becker, juntamente com uma massa variável de cianobactérias. Os equipamentos auxiliares ao processo foram empregados de forma semelhante aos da estação piloto: um agitador mecânico, a 20 RPM e uma lâmpada dicróica de 50 watts, distante 20 centímetros da borda superior da massa de cianobactérias.

Métodos analíticos

Metodologia do teste colorimétrico

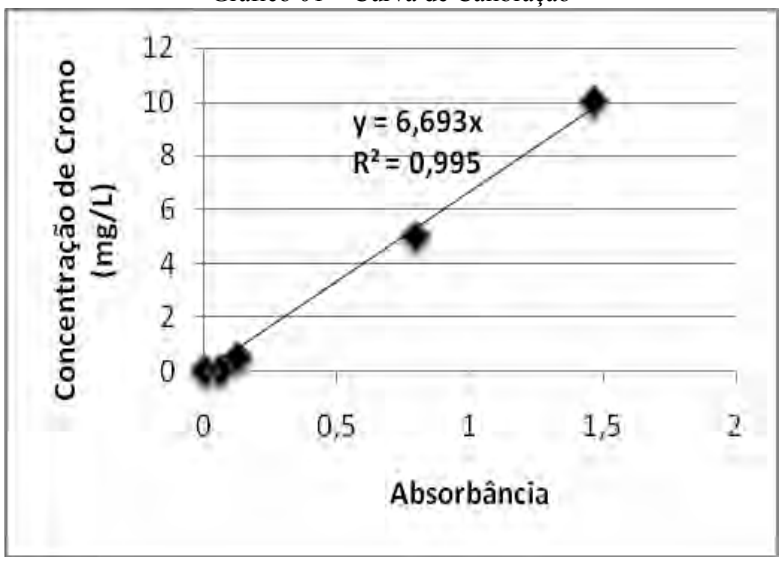
Os testes colorimétricos para a determinação da concentração de cromo no efluente foram realizados segundo a ABNT NBR 13738. Utilizando as soluções determinadas pela referida norma, prepararam-se os seguintes padrões e obtiveram-se as respectivas absorbâncias, conforme tabela 02.

Tabela 02 – Padrões e a leitura das absorbâncias.

Padrão	Absorbância
0,05	0,058
0,5	0,124
5	0,793
10	1,463

A partir desses resultados, constrói-se a curva de calibração, como mostra o gráfico 01, onde a concentração de cromo Hexavalente é obtida diretamente da curva, através da equação da reta.

Gráfico 01 – Curva de Calibração



A equação da reta é: Y= 6,693x

As amostras retiradas da estação piloto e dos Becker receberam o mesmo tratamento, conforme a ABNT NBR 13738. Observa-se, na figura 05, a estação piloto e um dos Becker onde ocorreu o experimento.



Figura 05 – Estação piloto e teste de bancada
Fonte: Acervo do autor

Metodologia dos testes de bancada

Os testes de bancada foram realizados em batelada, utilizando Beckers. Foram realizados diversos testes, a fim de verificar a viabilidade do tratamento proposto.

Em alguns testes, optou-se em abaixar o pH do efluente, segundo a recomendação de alguns autores (HAYASHI, 2001; DALCIN, 2009). Tal sugestão baseia-se em oxidar o cromo hexavalente, passando-o a forma trivalente para, assim, removê-lo de forma mais simples, já que o Cr (VI) possui alta solubilidade e mobilidade no meio.

O primeiro teste foi realizado utilizando efluente crômico com concentração de 12 ppm, 60 gramas de cianobactérias e ácido nítrico até pH igual a 3. Após trinta minutos foram observados os resultados.

No segundo teste utilizou-se o efluente crômico com concentração de 12 ppm e 60 gramas de Cianobactérias em pH igual a 7, conforme figura 06. Após trinta minutos foram observados os resultados.

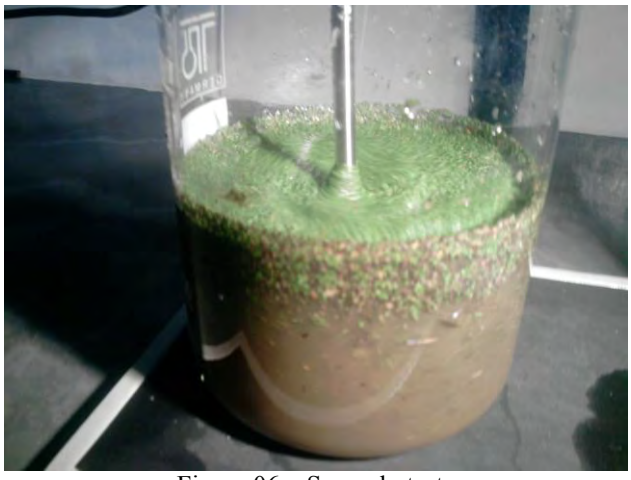


Figura 06 – Segundo teste
Fonte: Acervo do autor

O terceiro foi realizado da mesma forma que o segundo teste, porém com adição de ácido sulfúrico até pH igual a 3.

O quarto teste foi realizado também da mesma maneira do segundo teste, porém com adição de ácido clorídrico até pH igual a 3.

No quinto teste utilizou-se o efluente crômico com concentração de 13 ppm e 200 gramas de Cianobactérias em pH igual a 7, como mostra figura 07. Após trinta minutos foram observados os resultados.



Figura 07 – Quinto teste
Fonte: Acervo do autor

O sexto teste foi realizado igualmente ao segundo teste, porém a concentração do efluente crômico era de 10 ppm.

O sétimo teste foi realizado igual ao segundo teste, porém a concentração de cromo no efluente foi de 20 ppm.

O oitavo teste também só se alterou a concentração para 30 ppm.

A tabela 03 resume os testes em batelada que foram realizados.

Tabela 3 – Resumo dos testes em batelada

Teste	Concentração inicial do efluente (mg/L ou ppm)	Massa de cianobactérias (g/L)	pH
1	12	60	3,0 (utilizando ácido nítrico)
2	12	60	7,0
3	12	60	3,0 (utilizando acido sulfúrico)
4	12	60	3,0 (utilizando acido clorídrico)
5	13	200	7,0
6	10	60	7,0
7	20	60	7,0
8	30	60	7,0

Metodologia dos testes da unidade piloto

A estação piloto tem a capacidade de tratar um volume maior, por isso foi adicionado 0,158 gramas de Dicromato pra obter a concentração de 10 ppm.

Foram colocadas 300 gramas de bactérias em 5,6 litros de efluente sem cromo, e aos poucos foi bombeado os 5,6 litros de efluente crômico, com pH igual a 7, como mostra figura 08.

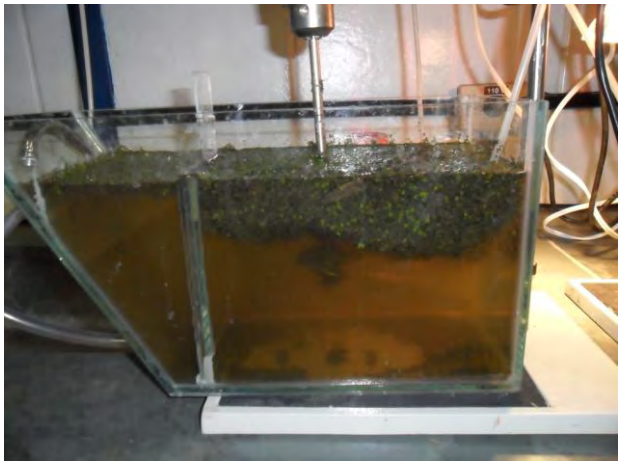


Figura 08- Estação piloto em funcionamento
Fonte: Acervo do autor

Foi retirada uma amostra para análise após três dias, quando todo o efluente que estava dentro da unidade piloto já havia tido contato com as cianobactérias.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Resultados

Ao fim de todos os testes, tanto os de bancada, quanto os da estação piloto, foram observados os resultados e foi avaliada a viabilidade dos processos na remoção de cromo hexavalente do efluente.

Foram encontrados os seguintes resultados:

No primeiro teste, após os trinta minutos foi observado que as bactérias tornaram-se marrons e o efluente ficou escuro. Acredita-se que elas não tenham resistido à variação do pH.

No segundo teste, após trinta minutos foi observado que não houve alterações visíveis, então foi mantido o teste por quatro semanas, sendo retiradas amostras para análise e adicionado água destilada, para compensar a evaporação, conforme figura 09.

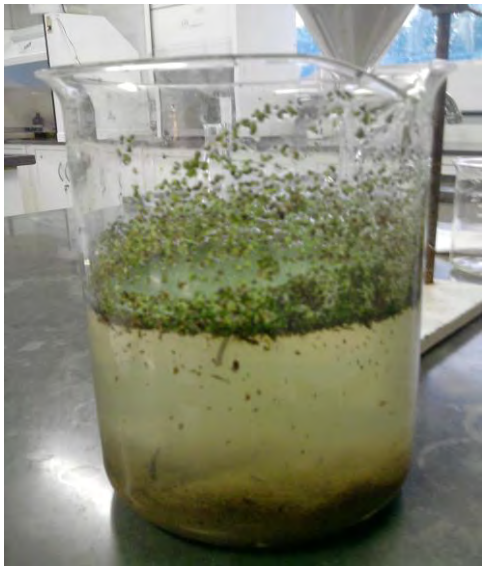


Figura 09 – Segundo teste, após alguns dias
Fonte: Acervo do autor

Foi encontrada a absorbância de 0,001, utilizando a análise colorimétrica, que substituída na equação da reta, encontra-se a concentração de cromo que é igual a 0,0066 ppm. As cianobactérias durante a análise tornaram-se ainda mais verdes, conforme mostra figura 10.



Figura 10 – Cianobactérias no segundo teste
Fonte: Acervo do autor

No terceiro teste, após os trinta minutos, foi observado que as bactérias tornaram-se marrons, conforme figura 11. Acredita-se que elas tenham morrido com a variação do pH.



Figura 11 – Terceiro teste
Fonte: Acervo do autor

No quarto teste, as bactérias também tornaram-se marrons e o efluente ficou escuro, conforme figura 12. Acredita-se que elas não tenham resistido à variação do pH, de forma semelhante ao teste anterior.

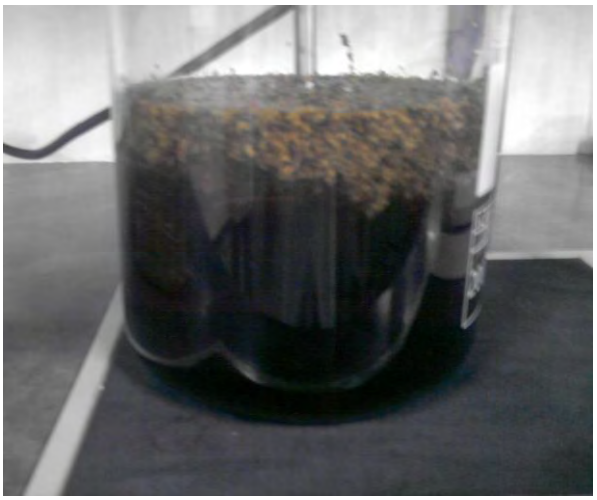


Figura 12 – Quarto teste
Fonte: Acervo do autor

No quinto teste, após trinta minutos não foram observados alterações. Depois de alguns dias, observou-se que boa parte das bactérias teve a sua coloração alterada para um tom marrom e foram depositadas ao fundo do Becker.

O sexto teste foi realizado igualmente ao segundo teste, porém a concentração do efluente crômico era de 10 ppm. Após os trinta minutos, não ocorreram alterações e o teste foi mantido por alguns dias para verificar o comportamento, conforme figura 13.



Figura 13 – Sexto Teste, após alguns dias
Fonte: Acervo do autor

Utilizando a análise colorimétrica, obteve-se a absorbância igual a 0,004 que sendo substituída na equação da reta se obtêm a concentração de cromo que é igual a 0,026 ppm.

No sétimo teste, também não foram observados alterações nos trinta primeiros minutos, por isso o teste foi mantido por algumas semanas para verificar o comportamento. Analisando uma amostra obteve-se a absorbância de 0, ou não detectável, o que significa que a concentração de cromo no efluente tratado é <0,005 ppm. Ressalta-se que a concentração mínima medida em testes colorimétricos segundo a ABNT NBR 13738 é 0,005 ppm.

O oitavo teste também não apresentou alterações nos primeiros trinta minutos, sendo mantido para verificar o comportamento. Analisando uma amostra obteve-se a absorbância de 0,759 que substituída na equação da reta encontrou-se a concentração de cromo de 5,07ppm.

Todos os Becker apresentaram uma pequena quantidade de bactéria deposta ao fundo do vidro e com coloração marrom. Acredita-se que houve competição entre os seres por luz, já que apenas os estratos superiores das bactérias receberam iluminação de forma contínua. Outra possibilidade é que possa ter existido competição por nutrientes do meio. As hipóteses são reforçadas pelo ocorrido no quinto teste pois, ao reagir uma quantidade maior de cianobactérias com o efluente, boa parte da massa bacteriana foi deposta ao fundo do Becker.

A tabela 04 resume os resultados satisfatórios fornecidos pelo ensaio em batelada.

Tabela 04 – Resultados dos testes em batelada

Teste	Concentração inicial do efluente (mg/L ou ppm)	Massa de cianobactérias (g/L)	pH	**Concentração final do efluente (mg/L ou ppm)**
02	12	60	7,0	**0,006**
06	10	60	7,0	**0,026**
07	20	60	7,0	**ND**
08	30	60	7,0	**5,07**

Nota: ND – Não detectado, ou seja, <0,005 ppm.

Na unidade piloto, após o tempo de residência de três dias, coletou-se a amostra a ser analisada e seu resultado indicou uma absorbância igual à 0, ou não detectável, o que significa que a concentração de cromo no efluente tratado é <0,005 ppm. As informações mais relevantes estão descritas na tabela 05.

Tabela 05 – Resultados dos testes da unidade piloto

Teste	Concentração inicial do efluente (mg/L ou ppm)	Massa de cianobactérias (g/L)	pH	**Concentração final do efluente (mg/L ou ppm)**
Unidade Piloto	10,04	300	7,0	**ND**

Nota: ND – Não detectado, ou seja, <0,005 ppm.

Conclusões

Com os testes desenvolvidos em batelada, acredita-se que as bactérias utilizadas sejam sensíveis a ácidos, aparentemente morrendo quando entram em contato com o efluente em baixo pH. Acredita-se que, para outras espécies de cianobactérias e, principalmente, utilizando biomassa morta, tal artifício apresente resultados satisfatórios.

Ao adicionar uma massa maior de bactérias observa-se que as que permanecem imersas no efluente morrem, aparentemente, por não conseguir realizar a fotossíntese perfeitamente.

Os demais testes mostraram que é viável a utilização de cianobactérias na remoção de cromo hexavalente de efluentes, o tempo de residência de três dias se mostrou suficiente para a remoção quase completa do contaminante. É necessário, ainda, analisar outros parâmetros antes de reutilizar o efluente, ressaltando-se ainda, que trata-se de um efluente sintético, o que poderá apresentar resultados discrepantes se comparado à um efluente industrial.

Com os resultados obtidos, montou-se a tabela 06, que demonstra a queda da concentração de cromo no efluente.

Tabela 06 – Resultados encontrados

TESTE	CONCENTRAÇÃO INICIAL	CONCENTRAÇÃO FINAL
02	12 ppm	0,006
06	10 ppm	0,026
07	20 ppm	<0,005
08	30 ppm	5,07

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT/NBR 13738: **Determinação de cromo hexavalente – Método colorimétrico da difenilcarbazida**, 1996.

2. ABNT/NBR 9898: **Preservação e Técnicas de Amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – procedimentos**, 1987.

3. ADAMS D. G., DUGGAN P. S. 1999. **Heterocyst and akinete differentiation in cyanobacteria**. - New Phytologist

4. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION: S**tandard methods for the examination of water and wastewater**. Prepared and published jointly by: APHA, AWWA and WPCF 14. ed. Washington, D.C., 1976. 847 p.

5. AMORIM, W. B. de. **Estudo de Processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes de processo de biossorção** – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2000.

6. BELO HORIZONTE (MG). COPAM N° 10, de 16 de Dezembro de 1986**. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de água, e dá outras providências.**

7. BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, 1993. *apud* AMORIM, W. B. de. **Estudo de Processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes de processo de biossorção** – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2000.

8. BRASIL. CONAMA 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias.**

9. BRASIL. Portaria 518, de 25 de março de 2004. **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.**

10. BULL, A.T. GOODFELLOW, M. & SLATER, J.H. 1992. **Biodiversity as a source of innovation in biotechnology** - Annual Review of Microbiology

11. CARMICHAEL, W. W. et all – **Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins** -In: Environmental Health Perspectives

12. CHORUS, I. & BARTRAM, J. - **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management –** London, 1999.

13. DALCIN, M. G. Redução **de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo** – Dissertação de Mestrado do Programa de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU – Uberlândia, 2009.

14. DILLENBERG, A. & DEHNEL, 1960 – **Zooplankton laboratory – zooplankton feeding** – Amsterdam University, limnological laboratory, 2006.

15. DITTMANN, E, e WIEGAND, C. 2006. **Cyanobacterial toxins - occurrence, biosynthesis and impact on human affairs**. - Molecular Nutrition & Food Research

16. DITTMANN, E. e WIEGAND, C. **– Toxic e non-toxic strains of the cyanobacterium Microcystis aeruginosa contain sequence homologous to peptide synthese genes**– Em: FEMS Microbiology Letters

17. HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas** – Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2001.

18. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa** – São Paulo, Ed. Edgard Blucher, 1997. *apud* SILVA, E. A. da. **Estudo de remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp.** – Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2001.

19. MAJIDI, V.; LAUDE, D. A.; HOLOCOMBRE, J. A. – **Investigation of the metal algae binding site with Cd nuclear magnetic resonance.** – Enviromental Science & Technology, Easton

20. MANKIEWICZ, J., TARCZYNSKA, M., WALTER, Z., ZALEWSKI, M.. 2003. **Natural toxins from cyanobacteria** - Acta Biologica Cracoviensia

21. MOORE, J. W. e RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters,** Springer-Verlag, Inc, 1984. *apud* HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas** – Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2001.

22. NRIAGU J.O. e NIEBOER E. **Chromium in the Natural and Human Enviromments,** Jonh Wiley & Sons, New York, 1988. *apud* DALCIN, M. G. Redução **de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo** – Dissertação de Mestrado do Programa de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU – Uberlândia, 2009.

23. OLIVEIRA, A. H. A. de. **Remoção de Pb (II) e Cr (IV) de efluentes industriais utilizando resíduos de Ipê (*Tabebuia* ssp.), Maçaranduba (*Manilkara* ssp.) e Pequiá (*Caryocar* ssp.)** – Dissertação de Mestrado do Instituto de Química – Programa de Pós graduação em química – Universidade de Brasilia – UnB – Brasília, 2008.

24. PEARSON, L.A., NEILAN, B. A.. 2008. **The molecular genetics of cyanobacterial toxicity as a basis for monitoring water quality and public health risk** - Current Opinion in Biotechnology.

25. PORTO ALEGRE (RS). Portaria N.º 05/89, de 16 de março de 1989. **Dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes nos corpos d'água interiores do estado do rio grande do sul.**

26. RIO DE JANEIRO (RJ). NT 202, Revisão 10, de 04 de dezembro de 1986. **Estabelece critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos.**

27. RUSSEL, J. B. **Química Geral** – v. 2, 2ª Ed., Ed. Pearson Makron Books, 1994.

28. SÃO PAULO (SP). Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. **Dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.**

29. SEILER, H. G. e SIEGEL, H. **Handbook on toxic of inorganic compounds**, Marcel Dekker, Inc, 1988. *apud* HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas** – Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2001.

30. SILVA, E. A. da. **Estudo de remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp.** – Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, 2001.

31. UniFOA: **Manual UniFOA para Elaboração de Trabalhos Técnicos**. Volta Redonda. 2008.77p.

32. VASCONCELOS, V. M. O. – **Distribuição de cianobactérias tóxicas e suas toxinas em águas doces portuguesas. Bioacumulação em bivalves** - Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Ecologia Aplicada apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2010.

33. VEGLIO, F. e BEOLCHINI, F. – **Removal of metals by biosorption: a review** – Hydrometallurgy, Amsterdam

34. VOLESKY, B. e HOLAN, Z. R. 1995 – **Biosorption of heavy metals** – Biotecnology Progress, New York

35. WAIHUNG, L.; CHUA, H.; LAM, K-H; BI, S-P.; - **A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass** – Chemosphere, Oxford

36. WHITE, C. e GADD, G. M. – **Biosorption of radionuclides by fungal biomass** – Journal of Chemical Techonology and Biotechnology, Oxford

37. WHO. 1999. **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management** - Em: Chorus I, Bartram J, editors. London and New York: World Health Organization.

38. WHO. 2003. **Algae and cyanobacteria in fresh water** - Em: Organization WH, editor. Guidelines for safe recreational water environments. Vol.1 - Coastal and fresh waters. Geneva, Switzerland.