

## REMOÇÃO BIOLÓGICA DE CROMO (VI) EM BIOFILTROS SUBMERSOS SEQUENCIAIS

DIEGO ANDRADE LEMOS<sup>1</sup>, DANIELA MARTINS ARAÚJO LELES<sup>2</sup>, MIRIAM MARIA DE RESENDE<sup>3</sup>

**RESUMO:** Para este trabalho utilizaram-se duas culturas mistas; uma obtida a partir do lodo de uma indústria de curtume da AMCOA- Associação dos Manufatores de Couros e Afins do Distrito Industrial de Franca/SP e outra do lodo coletado na estação de tratamento de esgoto do DMAE- Departamento Municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia/MG. Estas culturas foram utilizadas no estudo da redução biológica do Cr (VI) a Cr (III) o qual é menos tóxico ao ambiente. Avaliou-se também a operação de um sistema combinado, constituído de filtro anaeróbio e um biofiltro aerado submerso, em escala de laboratório. Distribuições de tempos de residência (DTRs) foram realizadas para avaliar o comportamento real dos escoamentos dos biorreatores. Os resultados de adaptação indicaram reduções de 99 e 95 % para concentrações iniciais de Cr (VI) de 100 mg/L, para o lodo da AMCOA e DMAE, respectivamente. Os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR foram de 2,21 % indicando um comportamento próximo ao ideal para os biofiltros utilizados. Nos experimentos do planejamento verificou-se as maiores remoções de Cromo (VI) ocorreram entre 0 a 6 g/L de acetato de sódio, concentração de cloreto de amônio de 0,5 a 1 g/L e de Cromo (VI) inicial as menores possíveis. As maiores remoções de (COT) foram para concentração de acetato de sódio próxima de 6 g/L; concentração de cloreto de amônio maior que 0,8 g/L e concentração de cromo (VI) entre 60 e 100 mg/L.

**Palavra chave:** adaptação microbiana, efeitos de mistura, estudos de hidrodinâmica, dispersão axial, remoção de cromo.

<sup>1</sup> Discente do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Faculdade de Engenharia Química. E-mail: diegolemos18@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica. Faculdade de Engenharia Química.

<sup>3</sup> Docente da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Faculdade de Engenharia Química. E-mail: mresende@feq.ufu.br

## **BIOLOGICAL REMOVAL OF CHROMIUM (VI) IN BIOFILTER SUBMERGED SEQUENTIAL**

**ABSTRACT:** To this work two mixed cultures were used, one obtained from the sludge of a tannery industry in the city of Franca, AMCOA -Association of Manufacturers, Leather and Allied Industrial District of Franca/SP and other obtained from sludge collected from sewage treatment station of DMAE - Municipal Department of Water and Wastewater in Uberlândia/MG. These cultures were used to study the biological reduction of Cr (VI) to Cr (III) which is less toxic to the environment, as well as evaluated the operation of a combined system consisting of anaerobic filter and a submerged aerated biofilter in a laboratory scale. Residence time distribution (RTD) were performed to evaluate the actual behavior of the flow of bioreactors. The results indicated removal 99 and 95% initial concentration of Cr (VI) from 100mg/L for the sludge AMCOA and DMAE, respectively. The differences between the ideal and the residence times calculated by DTR were of 2.21% indicating a behavior close to ideal for biofilters used. In experimental design was found the greater removal of chrome (VI) between 0-6 g/L of sodium acetate, ammonium chloride concentration of 0.5 to 1 g/L and chrome (VI) initial small as possible. The greatest reductions in TOC were for the sodium acetate concentration in the region of 6 g/L; ammonium chloride concentration greater than 0.8 g/L and the concentration of chromium (VI) from 60 to 100 mg / L.

**Key-words:** microbial adaptation, mixing effects, hydrodynamic studies, axial dispersion, chrome removal.

## 1- INTRODUÇÃO

O processo acelerado de industrialização tem contribuído muito para a poluição ambiental, uma vez que as águas residuárias industriais geralmente são lançadas nos corpos hídricos ou no solo sem nenhum tratamento ou, quando “tratadas”, freqüentemente não atendem às condições impostas pela legislação, constituindo assim uma das principais fontes de poluição dos corpos hídricos receptores (Santaella, 2000).

O Cr (VI) é efluente de diversos processos industriais, como por exemplo, efluente de curtumes, refino de petróleo, galvanoplastia e processos industriais usando catalisador, que descarregam todo ano enormes quantidades de cromo pelo mundo.

Os efluentes destas indústrias contêm Cr (VI) e Cr (III) em concentrações variando de décimos a centenas de miligramas por Litro. Somente o Cr (VI) e o Cr (III) estão presentes de forma estável no ambiente.

A descarga de Cr (VI) em águas é regulado abaixo de 0,05 mg/L pela USEPA e a União Européia, EC. (1998), enquanto Cr total, incluindo Cr (III), Cr (VI) e suas outras formas, é regulada inferior a 2mg/L (Baral e Engelken, 2002).

Tratamento biológico desperta grande interesse por causa do seu baixo impacto no ambiente ao contrário dos tratamentos químicos. Estudos recentes têm mostrado que certas espécies de bactérias são capazes de transformar cromo hexavalente, Cr (VI), na forma trivalente com menor toxicidade e mobilidade, Cr (III) (Camargo *et al.*, 2005, Pal e Paul, 2005).

As cargas (despejos) lançadas principalmente nos cursos d'água e no solo são ainda consideravelmente elevadas, em razão da diversidade de poluentes, e principalmente, do grande número de curtumes clandestinos. Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr (III) à Cr (VI), acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Essas considerações logram à indústria de curtumes o título de uma das mais poluidoras, mesmo com o surgimento de uma preocupação ambiental sobre o destino dos resíduos provenientes do tratamento de couros.

O perfil típico dos curtumes brasileiros, com tecnologias de processamento não muito viáveis, e sem recursos para grandes investimentos na área de depuração de efluentes, mostra que a tecnologia de tratamento convencional não é plenamente aplicável à nossa realidade. Isto ocorre devido ao custo elevado de implantação, operação, elevada quantidade de lodo gerado, elevado consumo de energia e elevado índice de mecanização (elevado custo de

manutenção), havendo, portanto, a imperiosa necessidade de se desenvolver tecnologias simplificadas, ainda pouco abordadas, em nível nacional e internacional (Yendo, 2003).

A bioedução de Cr (VI) a Cr (III) por uma cultura mista bacteriana pode ser feita em condições aeróbicas e/ou anaeróbicas, sabendo-se que a maioria dos sistemas biológicos para tratamento de efluentes contendo Cr (VI) é operado em batelada (Wang *et al.*,1995). A maioria dos estudos anteriores em redução biológica de Cr (VI) foi conduzida em aparatos (reatores) em escala de bancada, usando condições estéreis e culturas puras de micro-organismos.

Até o momento, o uso de populações bacterianas resistentes ao cromo provê certa vantagem e assegura durabilidade sob várias condições operacionais (Chen e Hao, 1998, Shakoori *et al.* ,2000, Arundhati, 2004, Amoozegar *et al.* ,2007). A alta taxa de remoção de cromo hexavalente alcançada por Dermou *et al.* (2005), utilizando populações bacterianas resistentes ao cromo, indica que a remoção biológica de cromo hexavalente de efluentes aquosos industriais é uma técnica possível, econômica e eficiente. Assim, consciente da complexidade do problema e da importância atual dos estudos ambientais, este trabalho estudou a redução do Cr (VI) no sistema composto por um biofiltro anaeróbio seguido por um biofiltro aerado submerso utilizando cultura mista de micro-organismos, originária de lodo industrial.

Filtros anaeróbios são reatores biológicos com fluxo através do lodo aderido e retido em um leito fixo de material inerte. Portanto, apresentam as vantagens dos reatores anaeróbios com fluxo por lodo ativo, inclusive na remoção da matéria orgânica dissolvida.

Segundo Andrade Neto (1999, apud Netto 2007), em locais de clima quente, os processos anaeróbios, são eficientes na remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão com grandes vantagens: ocupam pequenas áreas, produzem pouco lodo estabilizado, não consomem energia, não necessitam de equipamentos eletromecânicos e requerem construção simples e de fácil operação.

Algumas desvantagens dos filtros anaeróbios decorrem do risco de obstrução do leito (entupimento ou colmatação dos interstícios) e do volume relativamente grande devido ao espaço ocupado pelo material inerte de enchimento.

O material mais utilizado para enchimento de filtros anaeróbios no Brasil é a pedra britada Nº 4, que é um material muito pesado e relativamente caro, devido ao custo da classificação granulométrica.

Dentre os novos processos aeróbios com biomassa fixa, os biofiltros aerados submersos foram os que experimentaram o maior desenvolvimento industrial, a partir dos anos 70 (Gonçalves *et al* ,1997).

O biofiltro aerado é constituído por um tanque preenchido com um material poroso, através do qual efluente e ar fluem permanentemente. Para Chernicharo (1996), dentre os processos existentes, o meio poroso é mantido sob total imersão pelo fluxo hidráulico, caracterizando-os como reatores trifásicos compostos por:

- Fase sólida: constituída pelo meio suporte e pelas colônias de micro-organismos que nele se desenvolvem, sob a forma de um filme biológico (biofilme);
- Fase líquida: composta pelo líquido em permanente escoamento através do meio poroso;
- Fase gasosa: formada pela aeração artificial e, em reduzida escala, pelos gases subprodutos da atividade biológica.

O princípio de purificação dos efluentes nos biofiltros está baseado na biofiltração através de um meio granular que serve para dois propósitos, Gonçalves (1997):

- Conversão biológica da matéria orgânica pela biomassa aderida ao meio suporte;
- Retenção física de partículas suspensas por meio de filtração através do leito filtrante.

Os primeiros biofiltros aerados surgiram no início dos anos 80, sendo concebidos para realizar a remoção de sólidos suspensos e a oxidação da matéria orgânica em esgotos domésticos. Suas principais vantagens são a pequena ocupação, operação simples, o aspecto modular, baixo impacto ambiental, simplificando extensões futuras, efetivo no tratamento de odores, e a eliminação da decantação secundária, suprimindo problemas de separação de lodo em unidades de clarificação (Chernicharo, 1997). Segundo Motta (1995, apud Yendo 2003), esse tipo de tecnologia tem sido uma opção muito promissora para o tratamento em nível secundário de esgotos domésticos e de efluentes industriais, além de ser viável tanto para efluentes concentrados (DQO elevada) como para efluentes diluídos (DQO baixa).

Associados em série a reatores anaeróbios, os biofiltros aerados vêm sendo utilizados como unidades de pós-tratamento de efluentes em pequenos e médios municípios brasileiros (Yendo, 2003).

Porém, embora apresente grandes vantagens, um reator anaeróbio dificilmente tem um efluente que atende aos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. É quase sempre necessário o pós-tratamento do efluente de reatores anaeróbios, para atender aos requisitos da legislação e preservar o meio ambiente.

O processo de lodos ativados para pós-tratamento de reatores anaeróbios tem sido objeto de várias pesquisas, apresentando como características a flexibilidade operacional e possibilidade de remoção de nutrientes, mas a elevada mecanização, elevado custo de implantação, manutenção e operação mais sofisticada tornam este sistema desvantajoso.

De acordo com Gonçalves *et al* (1997), os biofiltros aerados apresentam vantagens com relação aos sistemas de lodos ativados como unidades de pós-tratamento do efluente de reatores anaeróbios, uma vez que eles não necessitam de uma etapa de clarificação complementar, são mais compactos e não estão sujeitos a problemas ligados à sedimentabilidade do lodo, devido à ocorrência de bactérias filamentosas. Sua função restringe-se sobretudo à remoção de compostos solúveis remanescentes no efluente anaeróbio, o que reduz sensivelmente a necessidade de lavagem do processo para remoção de biomassa em excesso.

De acordo com Chernicharo *et al* (2006, apud Araújo 2006), a utilização de processos combinados anaeróbio-aeróbio propicia uma série de vantagens perante as estações de tratamento aeróbias convencionais, tais como baixa potência de aeração requerida na fase aeróbia, menor produção de lodo biológico e baixo custo de implantação e operação. Dentre os vários processos de pós tratamento, escolheu-se o biofiltro aerado submerso por apresentar várias características em comum com o filtro anaeróbio e também por este reator apresentar poucas experiências realizadas, restritas à escala laboratorial, funcionando como etapa aeróbia do tratamento.

## 2- MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1- ADAPTAÇÃO DOS MICRO-ORGANISMOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas culturas mistas, uma obtida a partir do lodo de curtume da AMCOA e a outra obtida a partir do lodo coletado na estação de tratamento de esgoto do DMAE-Uberlândia/MG na redução biológica do Cr (VI) a Cr (III).

Na seleção e adaptação das culturas foi utilizado o meio apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Componentes utilizados no meio.

Reagentes	Quantidade (g/L)
NH <sub>4</sub> Cl	0,1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,001
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,001

CH <sub>3</sub> COONa. 3H <sub>2</sub> O	2,5
Extrato Levedura	0,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5

Colocou-se 60 mL de lodo com 200 mL de meio de cultura em erlenmeyers como mostrado na Figura 1. Durante 45 dias foi realizada a aclimação ao novo meio e conseqüentemente o aumento do inóculo.

Posteriormente, seguiu-se a adaptação dos micro-organismos a diferentes concentrações de cromo. Foi adicionado respectivamente ao meio 0,5mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L de Cr (VI).

Nos experimentos realizados neste estudo, foi utilizado como fonte de cromo hexavalente o dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) P.A. marca Vetec.

Para cada miligrama de Cr (VI) foi utilizado 2,82 miligramas de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Figura 1 - Meios com Lodo.

Dermou *et al.* (2005) utilizaram-se desse meio para fazer os testes em seus trabalhos e obtiveram resultados satisfatórios utilizando-se filtros *trickling*.

Os erlenmeyers contendo a cultura mista tinham o meio trocado ao fim do ciclo de 72 horas, e durante essas horas eles eram mantidos em um *shaker* sob agitação a temperatura ambiente.

No fim do ciclo, o meio era centrifugado sob uma rotação de 12500 rpm, numa temperatura em torno de 25°C durante 10 minutos. Em seguida, o sobrenadante era descartado e o sólido transferido para o meio novo.

Em seguida, foi avaliado a redução de Cromo (VI) no sobrenadante e o sólido transferido para novo meio. O crescimento dos micro-organismos foi acompanhado pela análise de Sólidos Voláteis em Suspensão (SVS). Pela análise de cromo (VI) foi possível determinar quando a cultura estava aclimatada a concentração de 0,5 mg/L. Quando o meio foi considerado adaptado (por meio avaliação da remoção de Cr (VI)) adicionou-se o meio a

concentração de 50 mg/L, posteriormente 100 mg/L até o máximo avaliado que foi de 150 mg/L.

## 2.2- ANÁLISE DE SÓLIDOS VOLÁTEIS

A análise foi realizada ao fim de cada ciclo de 72 h. Uma alíquota de 20 mL das amostras dos erlenmeyers foi centrifugada, o sobrenadante foi descartado, e os sólidos lavados duas vezes com água destilada, e centrifugados após cada lavagem. Ao final deste processo de lavagem os micro-organismos foram colocados em cadinhos na estufa por 24 horas. Na seqüência, os cadinhos foram pesados obtendo a massa 1. Os cadinhos eram conduzidos para a mufla a 550°C por 30 minutos e na seqüência pesados novamente obtendo a massa 2.

Conhecendo-se as massas 1 e 2 calculava-se a concentração de micro-organismos na amostra utilizando a Equação 1.

$$SVS_{550^{\circ}C} = \frac{\text{massa2} - \text{massa1}}{\text{volume da amostra}} \left( \frac{g}{L} \right) \quad (1)$$

sendo SVS = Sólidos voláteis em suspensão.

## 2.3- ANÁLISES DE CROMO HEXAVALENTE (Cr (VI))

As análises da presença de cromo (VI) nas amostras foram realizadas numa concentração dentro da faixa de leitura de absorbância da curva de calibração (< 400 microgramas por mililitro) e a um pH na faixa de 1,7 a 2,3.

Adicionava-se 2 mL de solução de difenilcarbazida (1,5 – difenilcarboidrazida).

Por fim, essa solução era levada ao espectrofotômetro para a leitura da absorbância a 540 nm (Apha, 2005).

## 2.4- ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A caracterização em relação ao carbono orgânico total (COT) foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho analisador TOC-VCPH-ASI+TNM-1 da Shimadzu.

## 2.5- MONTAGEM EXPERIMENTAL DO BIOFILTRO

A estação experimental piloto foi montada nas dependências do laboratório de bioquímica da Faculdade de Engenharia Química para a realização da pesquisa.

Na Figura 2 pode-se observar uma foto ilustrativa do sistema experimental.



Figura 2 – Instalação Experimental.

Pode-se observar nesta figura, da direita para esquerda, o filtro anaeróbio, e ao lado o segundo reator, o biofiltro aerado submerso, e ao fundo a bomba. O efluente sintético permanecia armazenado até a sua utilização, em um refrigerador a temperatura aproximada de 7°C para diminuir o risco de contaminação do meio. O sistema era alimentado utilizando uma bomba peristáltica Watson Marlow, modelo 520S, com efluente bombeado direto do tanque.

O filtro anaeróbio possuía diâmetro 9,5 cm e altura de 1,0 m e operou com fluxo descendente enquanto o biofiltro aerado possuía diâmetro de 11 cm e altura de 1,0 m com fluxo ascendente. O material empregado para a confecção dos reatores foram 2 tubos de acrílico. O volume total do filtro anaeróbio foi de 7,85 L e do biofiltro aerado de 9,5 L. Após o preenchimento com o meio suporte os biofiltros apresentaram volume útil de 3,2 L e 5,4 L respectivamente. Na base do filtro anaeróbio foi adaptado um difusor com esferas de vidro de 3,0 mm de diâmetro para evitar saída dos micro-organismos, enquanto no biofiltro aerado foi adaptada uma placa perfurada, para melhor distribuição do afluente. O biofiltro aerado foi dotado de dispositivo para fornecimento de ar comprimido.

O sistema pode ser visualizado no esquema apresentado pela Figura 3.

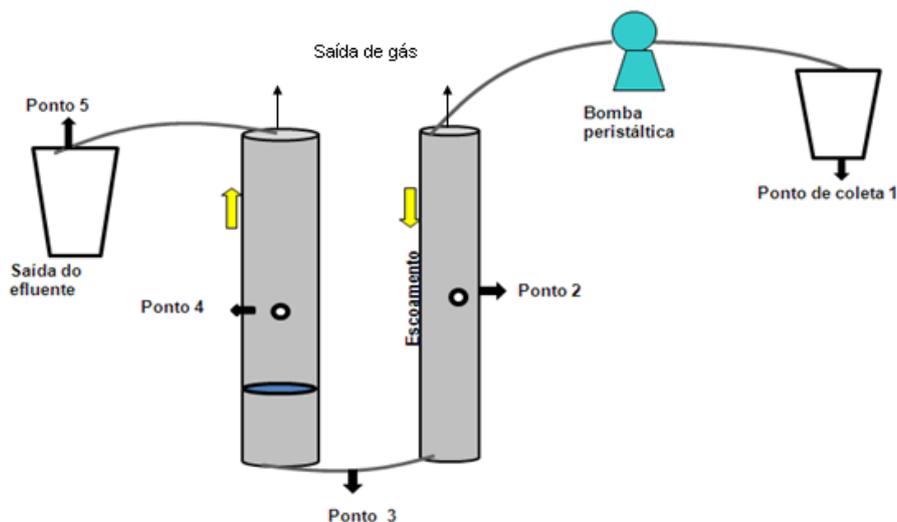


Figura 3- Montagem Experimental apresentando os pontos de coleta no sistema.

Foram escolhidos para coletar as amostras os cinco pontos indicados na Figura 5, na alimentação (1), intermediário no reator anaeróbico (2), saída do reator anaeróbico e conseqüentemente a entrada do biofiltro aerado (3), intermediário do biofiltro aerado (4) e saída (5).

## 2.6- MATERIAL SUPORTE

Situação ideal para o escoamento nos biofiltros seria ocorrer uma distribuição uniforme do líquido. Para uma boa distribuição inicial do líquido têm que ocorrer a razão  $D_{coluna}/D_{recheio} \gg 10$ , apresentando então uma diminuição da tendência de formação de canais preferenciais, estes que contribuem para o mau desempenho das colunas recheadas (Geankoplis, 1993).

O material suporte (recheio) utilizado nos filtros foram anéis de silicone, como pode ser visto na Figura 4 e com as dimensões apresentadas na Tabela 2.



Figura 4 – Recheio dos reatores aeróbio e anaeróbico respectivamente.

Tabela 2: Dimensões das Partículas utilizadas nos biofiltros.

Biofiltros	Anaeróbio	Aeróbio
Diâmetro externo (mm)	6,5	11,20
Diâmetro interno (mm)	3,2	4,80
Altura (mm)	6,25 ± 0,79	7,82 ± 1,07

O recheio sofreu um tratamento de superfície utilizando ácido nítrico, com a finalidade de promover uma rugosidade superficial para um melhor desenvolvimento do biofilme segundo metodologia escrita por Bergamasco (1996).

## 2.7 – PREPARAÇÃO DO INÓCULO PARA OS REATORES

Com os micro-organismos adaptados ao cromo hexavalente, e prontos para os reatores, foram obtidos 3,2 L de meio para o reator anaeróbio e 5,4 L para o reator aeróbio. Foi realizado SVS e foi obtido 5 g/L de micro-organismos para o reator anaeróbio e 6 g/L de micro-organismos para o reator aeróbio

Os volumes finais de micro-organismos cultivados foram repassados para os reatores e estes permaneceram em repouso por 18 dias para garantir a sua fixação ao recheio. Neste período a alimentação foi injetada por seringas nos pontos de coleta ao longo dos reatores.

## 2.8 – ESTUDO HIDRODINÂMICO – DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR): CARACTERIZAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

No caso do estudo de redução biológica de cromo hexavalente em biofiltros, o modelo de dispersão axial representa de maneira mais apropriada o escoamento do afluente e para rastrear o comportamento do fluido no reator empregou-se a técnica de estímulo resposta, empregando-se NaCl como traçador para determinar a distribuição dos tempos de residência.

A aplicação da técnica de estímulo e resposta foi feita com os biofiltros alimentados com meio de cultura, com a presença de biomassa e no caso do aerado operado com uma vazão de ar intermitente de 100 L/h. Para rastrear o comportamento do fluido no reator foi usado um traçador, que neste caso foi uma solução de cloreto de sódio P.A. (0,1 M) A massa de reagente adicionada foi definida em função do volume do biofiltro e do tempo de

residência proposto. O tempo total de duração do ensaio foi determinado de tal forma que as amostras fossem coletadas pelo menos durante duas vezes o tempo de detenção hidráulica teórico.

A vazão utilizada foi 3,0 mL/min para os biofiltros, primeiramente o reator anaeróbio e na sequência o biofiltro aerado submerso. Esta vazão correspondeu ao tempo de detenção hidráulico de 17,78 horas no reator anaeróbio e 30,17 horas no biofiltro aerado, resultando em um tempo de detenção hidráulico total de 47,95 horas. A NBR 7229/1982 recomenda para operação de filtros biológicos um tempo mínimo de 12 horas e o ideal de 24 horas.

## 2.9 – CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA MÉDIO

O tempo de residência médio foi determinado por meio da função F, adimensionalizada pela determinação da área que a curva F(t) que delimita com o eixo das ordenadas (área acima da curva definida por F(t) em função do tempo). A expressão da função F (distribuição cumulativa da concentração do traçador) foi escrita conforme Equação (2).

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (2)$$

sendo:

$\lambda_t$  a Condutividade elétrica na saída do reator em cada instante;

$\lambda_0$  a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo inicial e

$\lambda_\infty$  a Condutividade elétrica na saída do reator no tempo final.

A área acima da curva foi calculada pela diferença entre a área total e a área abaixo da curva, calculada pelo software *Origin 7.0*® .

O tempo de residência ( $\tau_{teo}$ ) foi calculado por meio da Equação (3) (tempo de residência ideal).

$$\tau_{teo} = \frac{\varepsilon * V_R}{v} \quad (3)$$

com:

$\varepsilon$  = porosidade do reator;

$V_R$  = volume do reator e tubulações ( $L^3$ ) e

$v$  = vazão utilizada ( $L^3.T^{-1}$ ).

## 2.10 – CÁLCULO DA VARIÂNCIA

A variância  $\sigma^2$ , que representa o efeito de dispersão da distribuição, trata-se de um parâmetro estatístico que foi estimado pela Equação (4).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 * E(t) * dt \quad (4)$$

As curvas de E(t) foram obtidas pela Equação (5).

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (5)$$

A derivada da função F(t) foi calculada pelo *software Origin®*, após o ajuste aos dados de F(t) por funções sigmóide com coeficiente de determinação igual a 0,995 no conjunto de biofiltros anaeróbicos e aeróbico, respectivamente. Este ajuste foi utilizado para evitar o aparecimento de erros. O tempo médio de residência foi calculado utilizando a função E(t) para checar a existência ou não de erros, devido à realização da derivação da função F(t).

## 2.11 – CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL

O número de dispersão foi calculado utilizando a DTR e considerando a equação apresentada por Levenspiel (1974), para tanques fechados com grande dispersão (caso utilizado neste trabalho) e dado pela Equação 6:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2 * \frac{1}{Pe} - 2 * \left(\frac{1}{Pe}\right)^2 * (1 - e^{-Pe}) \quad (6)$$

Sendo:  $\sigma_{\theta}$  = variância adimensionalizada;  $Pe$  = número de Peclet;  $\tau$  = tempo de residência médio .

O número de Dispersão ( $ND$ ) é considerado a razão entre a taxa de transporte por difusão ou dispersão e a taxa de transporte por convecção e é dado pela Equação 7:

$$ND = \frac{D_{ax}}{uL} = \frac{1}{Pe} \quad (7)$$

Desta forma, conhecendo o Peclet pela Equação 7, calculou-se posteriormente o número de dispersão.

## 2.12 - PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O Delineamento Composto Central (DCC), apresentado na Tabela 3, foi escolhido com o propósito de verificar a influência na bioedução do cromo (VI) e a remoção de COT (Carbono Orgânico Total) em relação à concentração de cromo inicial, concentração de acetato de sódio e de cloreto de amônio. Ele consistiu em  $2^3$  pontos fatoriais, 6 pontos axiais e

3 repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos com as replicas e foi empregado o software *Statistica 7.0*.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental.

Variáveis Reais e Codificadas			
Exp	Acetato de Sódio (g/L) (X <sub>1</sub> )	Cloreto de Amônio (g/L) (X <sub>2</sub> )	Cromo (mg/L) (X <sub>3</sub> )
1	2 (-1)	0,2 (-1)	20 (-1)
2	2 (-1)	0,2 (-1)	120 (1)
3	2 (-1)	1 (1)	20 (-1)
4	2 (-1)	1 (1)	120 (1)
5	10 (1)	0,2 (-1)	20 (-1)
6	10 (1)	0,2 (-1)	120 (1)
7	10 (1)	1 (1)	20 (-1)
8	10 (1)	1 (1)	120 (1)
9	0,6 (- α)	0,6 (0)	70 (0)
10	11,412 (α)	0,6 (0)	70 (0)
11	6 (0)	0,06 (- α)	70 (0)
12	6 (0)	1,141 (α)	70 (0)
13	6 (0)	0,6 (0)	2,34 (- α)
14	6 (0)	0,6 (0)	137,35 (α)
15	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)
16	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)
17	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)

O acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) foi utilizado como fonte de carbono e o cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) como fonte de nitrogênio. Como visto anteriormente como fonte de cromo utilizou-se o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). As faixas das variáveis estudadas foram 2,34 a 137,35 mg/L de cromo, 0,6 a 11,412 g/L de acetato de sódio e 0,06 a 1,141 g/L de cloreto de amônio. As concentrações iniciais de cromo hexavalente foram escolhidas baseando-se em concentrações de cromo total presentes em alguns efluentes de curtumes. A faixa para a concentração de acetato de sódio e de cloreto de amônio foi baseado em dados de literaturas Dermou *et al.* (2005), Dermou *et al.* (2007) e Chen e Gu (2005).

Os 17 experimentos foram realizados, conforme a matriz obtida pelo DCC e tiveram duração de 96 h, para garantir a operação em estado estacionário após no mínimo dois tempos de residência.

A coleta foi realizada em cinco pontos: entrada, 3 pontos ao longo dos reatores e saída, com a finalidade de avaliar o perfil de concentração ao longo deste. Para a coleta foi usada uma seringa, com uma agulha de 8 cm de comprimento, desta maneira a coleta pode ser feita de modo mais abrangente ao longo da seção transversal do reator. No intervalo entre os experimentos da matriz de delineamento, foi bombeado para o reator o meio sem cromo, para crescimento e manutenção dos micro-organismos.

### 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1- ADAPTAÇÃO E ACLIMATAÇÃO DA CULTURA MISTA

A adaptação e aclimação ao cromo hexavalente das duas culturas mistas, foi acompanhada pela medida de sólidos voláteis solúveis, por meio desta análise foi possível acompanhar o crescimento da cultura. Na Figura 5 está apresentado os dados de SVS em relação a aclimação ao meio e a adaptação ao Cr (VI). Pela Figura 5 observa-se o crescimento de ambas culturas nos primeiros 45 dias de adaptação ao meio, sem adição de cromo. Após os 45 dias começou a aclimação dos micro-organismos ao Cr (VI), ocorrendo a seleção de micro-organismos resistentes ao cromo hexavalente, com a consequente diminuição dos micro-organismos, seguido da estabilização da cultura a aproximadamente 6 g/L de SVS.

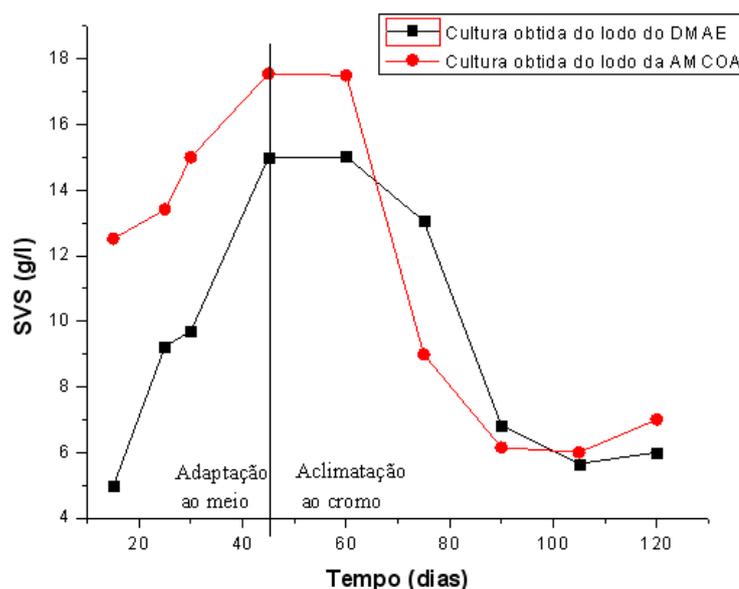


Figura 5- Dados dos SVS na adaptação ao meio e na aclimação das culturas ao Cr (VI).

A aclimação da cultura mista à presença do cromo foi acompanhada pela medida da redução de cromo hexavalente no meio. A Figura 6 apresenta os valores de redução de cromo hexavalente, bem como as concentrações iniciais de Cr (VI) utilizadas.

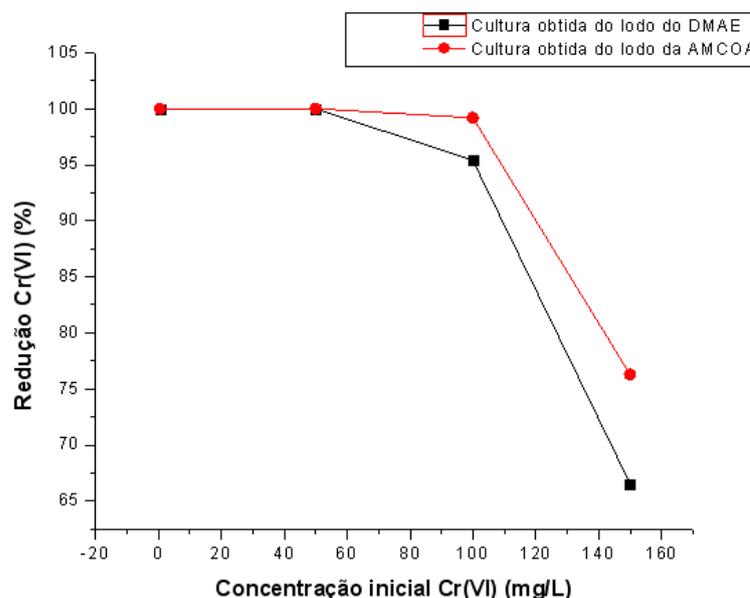


Figura 6- Experimentos realizados para a aclimação das culturas ao Cr (VI).

Em todas as concentrações estudadas, verificaram-se reduções significativas da concentração do cromo hexavalente. Porém, na concentração de 100 mg/L a redução de Cromo VI para a o lodo da AMCOA foi de 99% e para o lodo do DMAE foi de 95%. Após está concentração verifica-se uma queda na redução de Cromo VI para a concentração de 150 mg/L. No lodo proveniente da AMCOA obteve uma redução de Cr (VI) maior do que o lodo do DMAE, este resultado era esperado, já que esta cultura era proveniente de um sistema de tratamento cujo efluente continha cromo em sua composição. Assim as duas culturas mistas utilizadas se mostraram promissoras nos testes iniciais em erlenmeyers.

Dermou *et al.* (2007) em seus trabalhos observaram que de acordo com o aumento da concentração de Cr (VI) nas amostras, menores eram as porcentagens de redução apresentadas no final dos testes. Analogamente ao trabalho deles, este trabalho apresentou menores porcentagens de remoção de Cr (VI) à medida que foi aumentada a sua concentração inicial.

Chen e Gu (2005) demonstraram que nos primeiros dias de análises em que as bactérias ainda não haviam sido aclimatadas não foi verificado redução de Cr (VI). A medida que elas foram se adaptando ao meio, com o passar do tempo, a concentração de Cr (VI) foi diminuindo cada vez mais, até chegar, em algumas condições de eliminação total desse composto.

Após a aclimação, as bactérias obtidas do lodo, foram utilizadas como inóculo dos filtros. O lodo foi deixado em repouso por 18 dias para garantir a sua fixação ao recheio como pode ser visto na Figura 7. Nesta etapa foi feita a opção pela aeração intermitente no biofiltro aerado devido a dificuldades de se manter os micro-organismos fixados no recheio por causa da turbulência causada pelas bolhas de ar ao atravessar o meio com a cultura imobilizada.



Figura 7 – Recheio com micro-organismos.

### 3.2- DISTRIBUIÇÕES TEMPOS DE RESIDÊNCIA

Conforme descrito no item 2.8, os experimentos iniciaram com a injeção de traçador na entrada do reator por meio de um degrau positivo. A curva de distribuição cumulativa para o tempo médio de residência utilizado no conjunto dos biofiltros na forma adimensional pode ser visualizada na Figura 8.

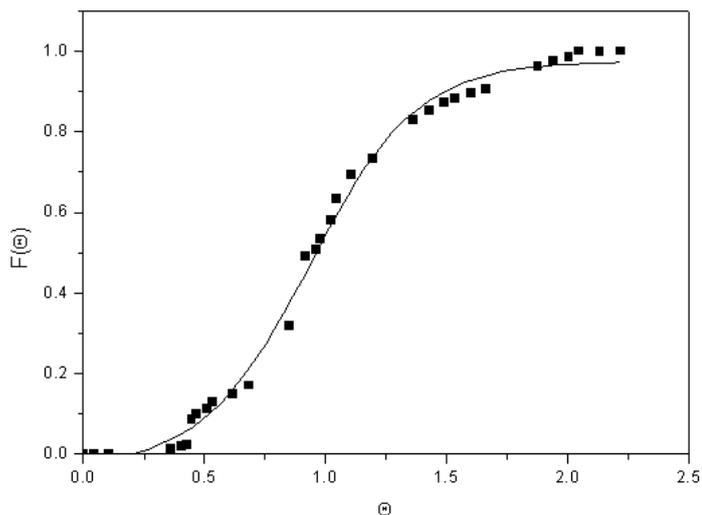


Figura 8- Distribuição cumulativa adimensional: os pontos representam os dados experimentais e a linha o modelo sigmóide ajustado para cálculo de  $E(\Theta)$ .

A distribuição cumulativa forneceu a curva  $E(\Theta)$  (derivada primeira da função  $F(\Theta)$ ) necessária ao cálculo da variância e conseqüentemente do coeficiente de dispersão axial. A curva  $E(\Theta)$  para os dois biofiltros na condição estudada está representada na Figura 9.

A partir da curva de distribuição cumulativa, calculou-se o tempo médio de residência real considerando a área acima da curva definida por  $F(\Theta)$  em função de  $\Theta$ . Os valores obtidos para este parâmetro foi comparado com o tempo de residência teórico definidos pela razão entre o volume e vazão, conforme Equação 3 (Fogler, 1999).

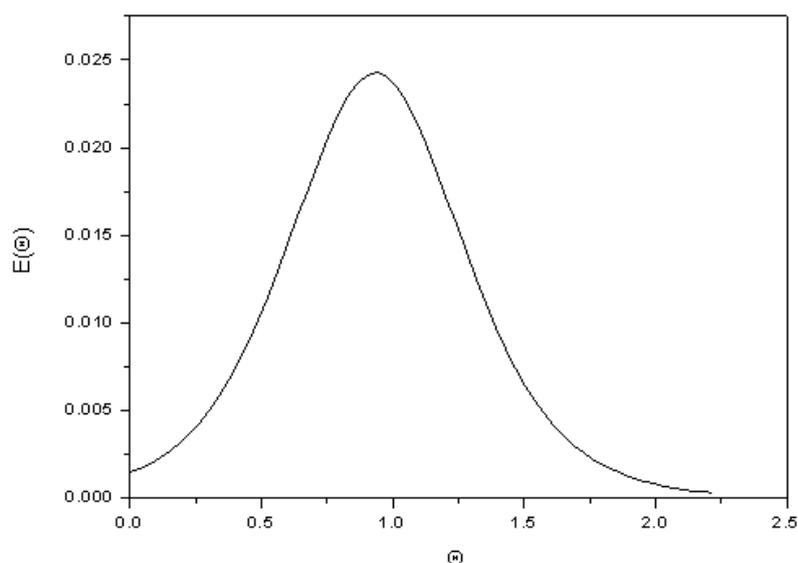


Figura 9 - Curva de distribuição tempo de residência  $E(\Theta)$  para o conjunto de biofiltros operando em série.

As variâncias para cada experimento foram calculadas utilizando a Equação 4 e o coeficiente de dispersão axial pela Equação 6. Na Tabela 4 encontram-se os valores estimados para os tempos de residência ( $\tau$ ), variância ( $\sigma_{\theta}^2$ ), Peclet ( $Pe$ ) e número de dispersão ( $ND$ ).

Tabela 4 – Valores estimados para os parâmetros tempos médios de residência, variância, Peclet e coeficiente de dispersão axial.

$\tau_{teo}$ (h)	$\tau$ (h)	Desvio	$\sigma_{\theta}^2$	$Pe$	$ND$
47,95	46,89	2,21%	$1,383 \times 10^{-1}$	13,38	$7,472 \times 10^{-2}$

De acordo com a Tabela 4, os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR foi de 2,21 % para o conjunto filtro anaeróbico e biofiltro aerado. Este desviou indicou um comportamento próximo ao ideal para os biofiltros utilizados, uma vez

que estes desvios são característicos de formação de curtos-circuitos “by-pass” no reator. Assim, este escoamento teve pouca formação de curtos-circuitos, este fato também pode ser visualizado no comportamento das distribuições cumulativas (Figura 8).

A sequência dos biofiltros (reator anaeróbio + biofiltro aerado submerso), Figura 2, apresentou escoamento disperso com número de dispersão de  $7,472 \times 10^{-2}$  mostrando que o conjunto dos biofiltros apresenta pouco comportamento de mistura.

### 3.3- PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Os experimentos do delineamento composto central (DCC) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis utilizadas no DCC e suas respostas.

Experimento	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
	Acetato de Sódio (g/L)	Cloreto de Amônio (g/L)	Cromo (mg/L)	Redução de Cr (VI) (%)	Remoção de COT (%)
1	2 (-1)	0,2 (-1)	20 (-1)	95,83	37
2	2 (-1)	0,2 (-1)	120 (1)	85,1	50
3	2 (-1)	1 (1)	20 (-1)	98,46	64
4	2 (-1)	1 (1)	120 (1)	85,27	80,51
5	10 (1)	0,2 (-1)	20 (-1)	89,63	40,55
6	10 (1)	0,2 (-1)	120 (1)	77,28	55,19
7	10 (1)	1 (1)	20 (-1)	94,13	65,57
8	10 (1)	1 (1)	120 (1)	80,81	74,05
9	0,6 (- $\alpha$ )	0,6 (0)	70 (0)	84,21	54,14
10	11,412 ( $\alpha$ )	0,6 (0)	70 (0)	79,86	57,87
11	6 (0)	0,06 (- $\alpha$ )	70 (0)	79,85	62,09
12	6 (0)	1,141 ( $\alpha$ )	70 (0)	83,71	86,05
13	6 (0)	0,6 (0)	2,34 (- $\alpha$ )	100	40,02
14	6 (0)	0,6 (0)	137,35 ( $\alpha$ )	85,23	55,45
15 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	89,36	82,57
16 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	88,8	79,88
17 (C)	6 (0)	0,6 (0)	70 (0)	87,4	83,53

A Figura 10 mostra a coloração das amostras que foram tiradas do experimento 4, quando foi utilizado uma concentração 120 mg/L de cromo (VI) e ao final houve uma redução de 85,27%. O primeiro béquer representa a alimentação, o segundo a saída do filtro anaeróbico e o último béquer a saída do biofiltro aerado, ao final de 96 horas.



Figura 10 – Foto ilustrativa do experimento 4, após 96 horas. 1- Entrada (120 mg/L);  
2- Saída do filtro anaeróbico (redução de 66,67%)  
3- Saída do biofiltro aerado (redução de 85,27%)

### 3.3.1 – BIOREDUÇÃO DE CROMO (VI)

A Equação 8 representa o modelo com as variáveis significativas codificadas para a resposta redução de Cr (VI).

$$Red\ Cr(VI)(\%) = 87,08 - 2,46X_1 - 1,75X_1^2 + 1,38X_2 - 1,89X_2^2 - 5,97X_3 + 4,03X_3^2 \quad (8)$$

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido após o ajuste foi de 0,936, indicando que os resultados foram explicados pela equação empírica proposta com 93,6% da variabilidade dos dados. Esses resultados indicam uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, expressos na Figura 11.

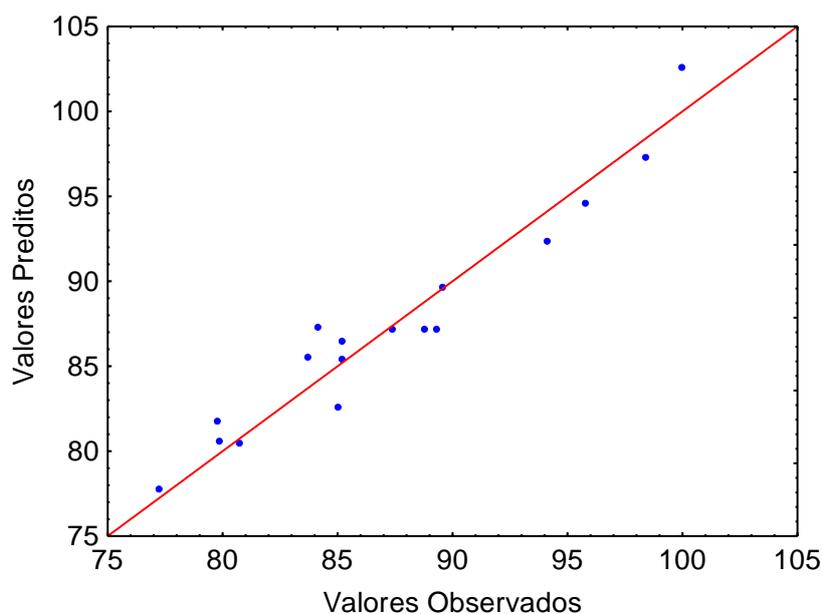


Figura 11 - Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).

Na Figura 12 observa-se que os erros de ajuste se mostram independentes e normalmente distribuídos em torno da reta, o que indica normalidade para a resposta redução de Cr (VI).

Como o modelo foi significativo, foi possível construir as superfícies de resposta e definir regiões de interesse. A Figura 13 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de acetato sódio ( $X_1$ ) e concentração de cloreto de amônio ( $X_2$ ) para a remoção de Cr (VI). Por se tratar de um planejamento que visa a aperfeiçoar três variáveis de processo, elas serão apresentadas graficamente duas a duas junto à resposta avaliada. Sendo assim, a Figura 14 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função das concentrações de acetato sódio ( $X_1$ ) e de Cromo (VI) ( $X_3$ ), e a Figura 15 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função de concentrações de cloreto de amônio ( $X_2$ ) e de Cromo (VI) ( $X_3$ ), respectivamente.

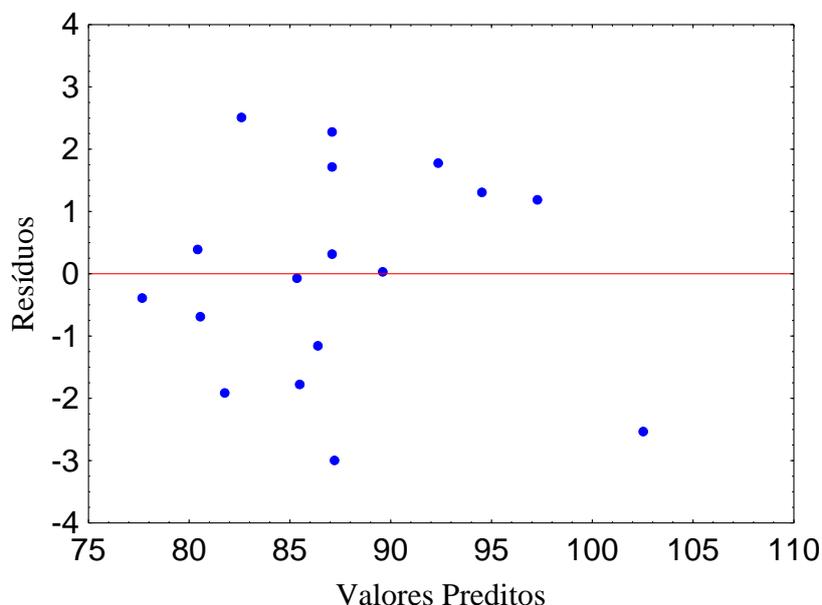


Figura 12 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta redução de Cr (VI).

Verifica-se na equação do modelo (Eq. 8), que o maior efeito na redução do Cromo (VI) foi a sua concentração, seguido da concentração de acetato e de cloreto de amônio. O maior efeito dessa variável, também pode ser observado nas Figuras 14 e 15. Nestas Figuras pode-se verificar que a região de alta concentração de cromo apresenta condição de mínima redução de Cromo (VI). Na Figura 13, pode-se observar que menores concentrações de acetato de sódio (0 a 6 g/L) e maiores de cloreto de nitrogênio (0,5 a 1 g/L) favorecem a redução de Cromo (VI).

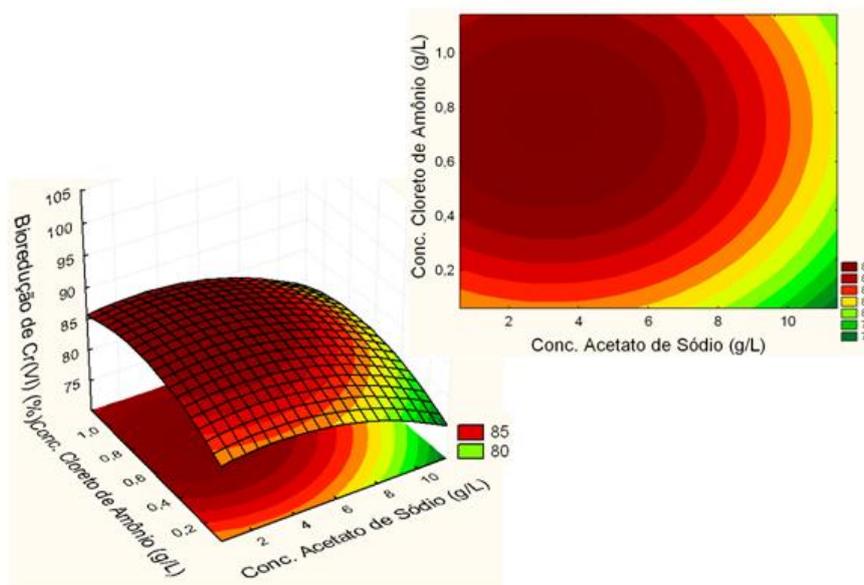


Figura 13 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta bioredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. cloreto de amônio.

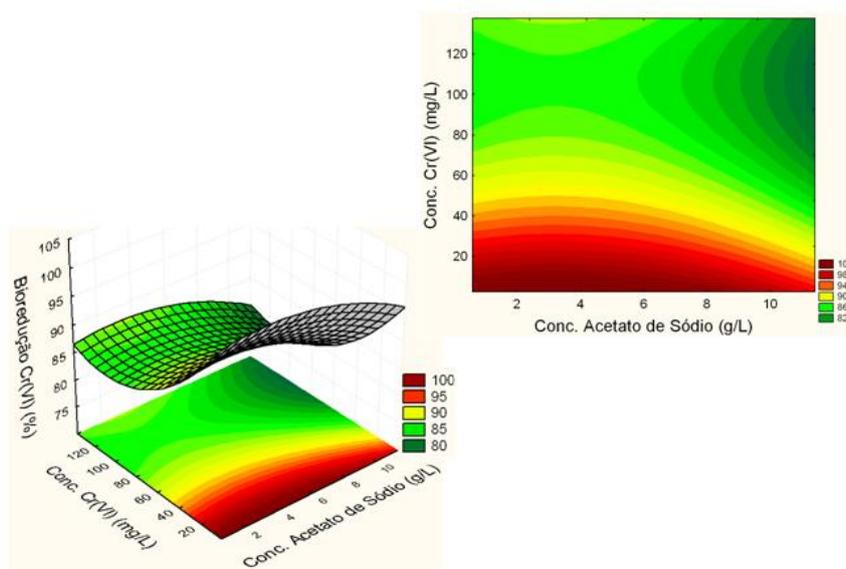


Figura 14 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta bioredução de Cr (VI) em função da conc. acetato de sódio e da conc. Cr (VI).

Na Figura 14 observa-se que no efeito combinado da concentração de acetato de sódio e da concentração inicial de Cr (VI), o acetato de sódio influencia pouco na redução do Cromo (VI), este fato deve estar relacionado ao maior efeito da variável concentração de cromo sobre a reposta estudada. Dermou *et al.* (2005) analisou a quantidade de carbono para a redução de 33 mg/L de cromo hexavalente, e verificou que altas concentrações de carbono (390 mg/L) e baixas (20 mg/L) inibem a redução.

Da mesma forma, analisando a Figura 15, o efeito combinado das concentrações de cloreto de amônio e de Cr (VI) inicial, a concentração de cloreto de amônio influencia pouco na redução do Cromo (VI). Este fato também deve estar relacionado ao maior efeito da variável concentração de cromo sobre a resposta estudada. Porém, nota-se nas Figuras 14 e 15 que há uma tendência de que menores concentrações de acetato de sódio e maiores de cloreto de amônio favorecem a redução de Cromo (VI). Dermou *et al.* (2005) e Dermou *et al.* (2007) usaram como fonte de nitrogênio em seus meios 1 g/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  obtendo resultados significativos de redução de cromo (VI). Chen e Gu (2005) utilizaram 100 mg/L de  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  e também apresentaram bons resultados na redução de Cr (VI).

A discussão anterior mostra as vantagens da análise conjunta da influência das variáveis, utilizando o planejamento de experimento.

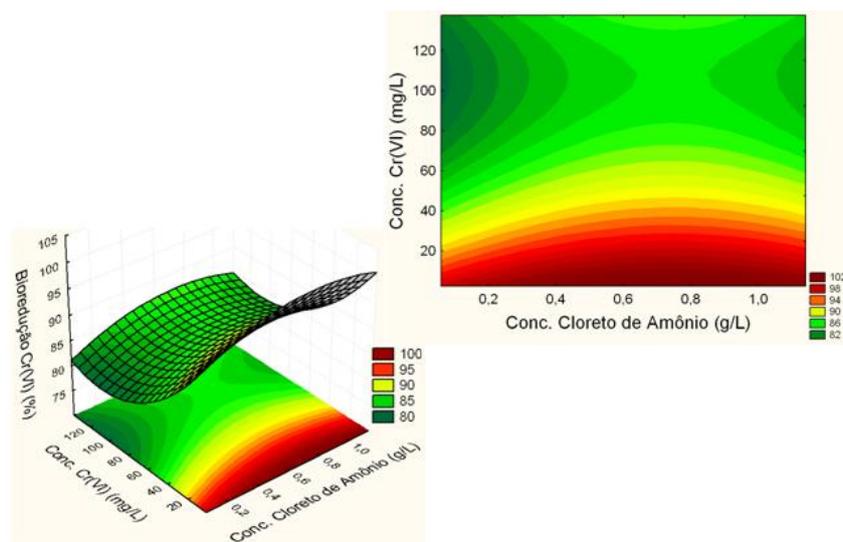


Figura 15 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta bioredução de Cr (VI) em função da conc. cloreto de amônio e da conc. Cr (VI).

### 3.3.2 – REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A equação 9 representa o modelo com as variáveis significativas codificadas para remoção de COT.

$$\text{Remoção COT (\%)} = 78,43 - 9,10X_1^2 + 11,47X_2 + 6,30X_3 - 13,62X_3^2 \quad (9)$$

O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) obtido após o ajuste foi de 0,913, indicando que a equação empírica proposta reproduz com fidelidade os resultados obtidos experimentalmente.

Esses resultados indicam excelente concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, como mostra a Figura 16.

Verifica-se na equação do modelo (Eq. 9), que o maior efeito na remoção de COT foi a concentração de cloreto de amônio, seguido da concentração cromo (VI).

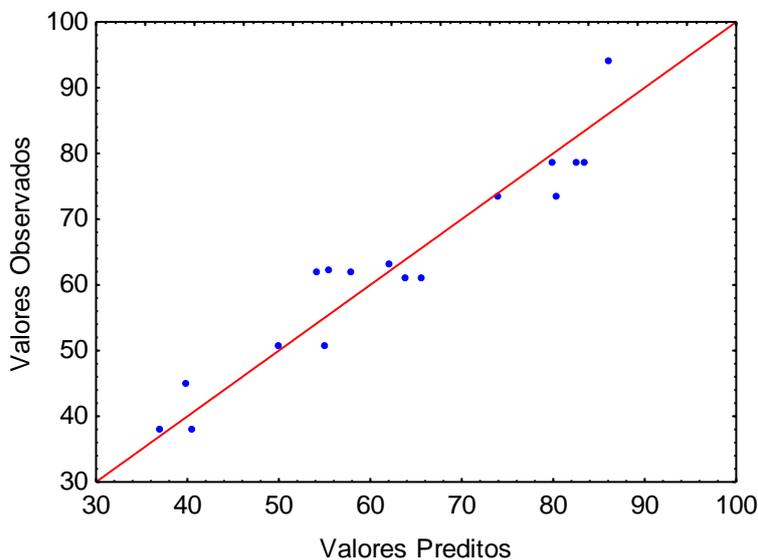


Figura 16 - Valores preditos por valores experimentais para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT.

Observando a Figura 17, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição.

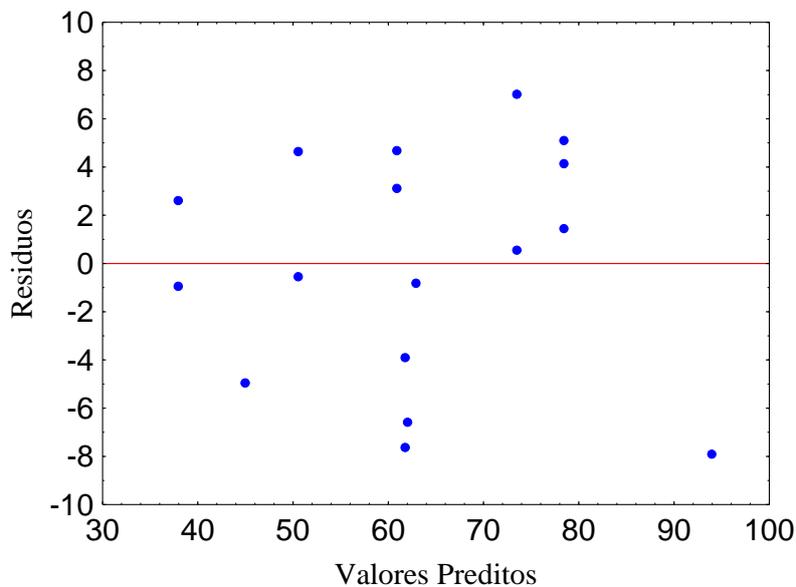


Figura 17 – Distribuição dos resíduos para a regressão múltipla com as variáveis significativas do DCC para a resposta remoção de COT.

Nesse caso, foi possível, construir as superfícies de resposta e definir a região de interesse. A Figura 18 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração acetato de sódio ( $X_1$ ) e da concentração cloreto de amônio ( $X_2$ ) para remoção de COT.

A Figura 19 ilustra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de acetato de sódio ( $X_1$ ) e da concentração de cromo (VI) ( $X_3$ ) para a remoção de COT. A Figura 20 mostra a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de cloreto de amônio ( $X_2$ ) e da concentração de cromo (VI) ( $X_3$ ) para a remoção de COT.

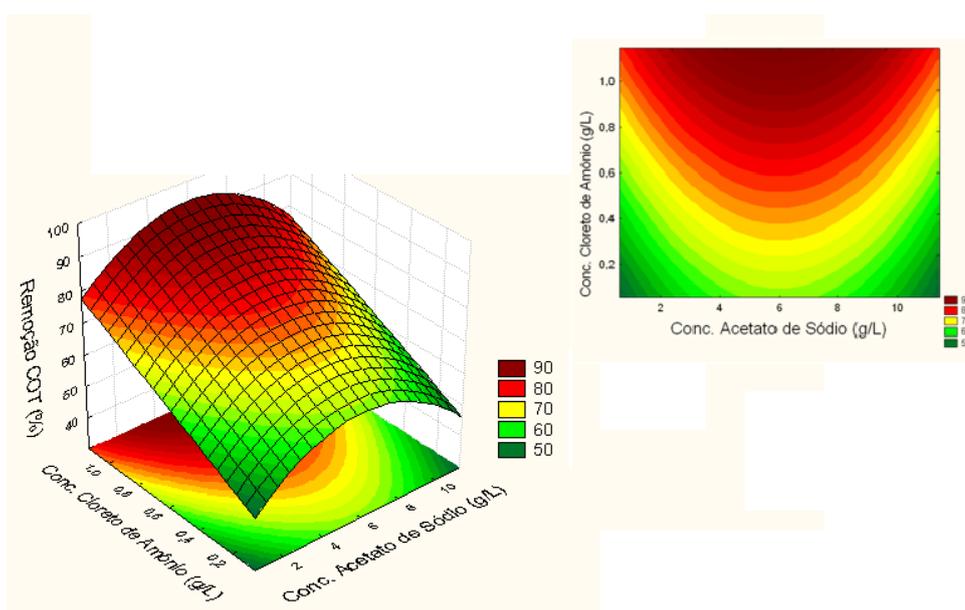


Figura 18 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. cloreto de amônio e da conc. acetato de sódio.

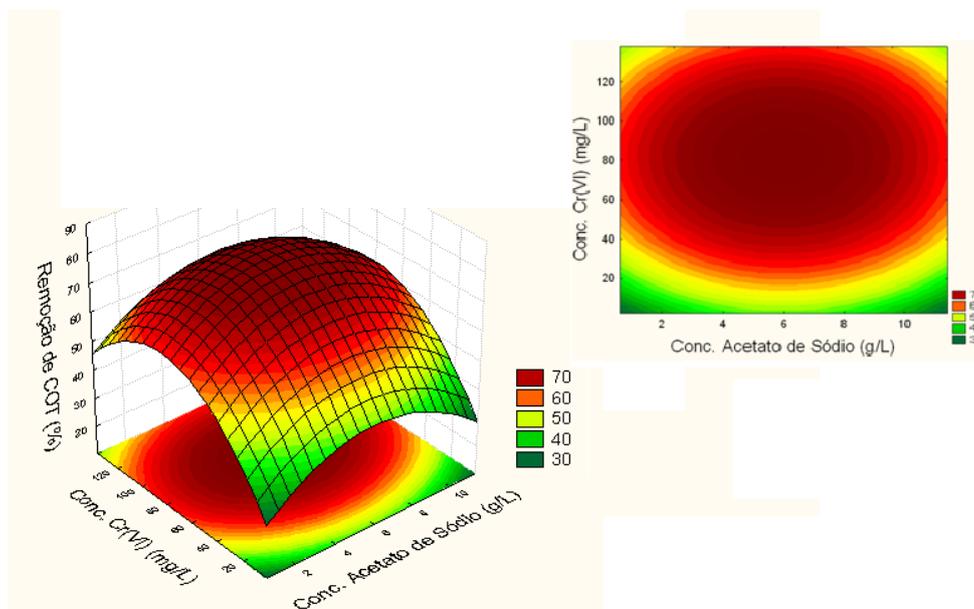


Figura 19 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. acetato de sódio e da conc. de Cr (VI).

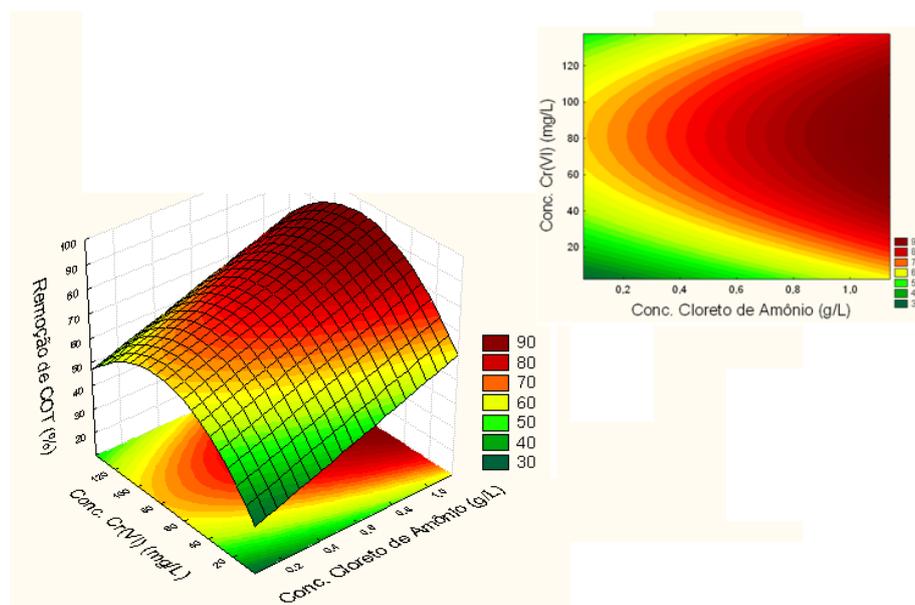


Figura 20 - Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de COT em função da conc. de cloreto de amônio e da conc. de Cr (VI).

Analisando as curvas de contorno das Figuras 18 e 19 definiu-se a faixa de concentração de acetato de sódio que maximiza a remoção de COT. A curva de contorno da Figura 18, que representa o efeito da concentração de acetato de sódio em sinergismo com a concentração de cloreto de amônio indica que para a maximização da resposta em questão, deve-se utilizar uma concentração de acetato de sódio que esteja na faixa de 4 a 8 g/L. O efeito combinado da concentração de acetato de sódio e da concentração de Cromo (VI)

(Figura 19) indica que a faixa de concentração de acetato de sódio deve ser próxima de 6 g/L. Buscando-se uma faixa que satisfaça ambos os efeitos combinados, pode-se afirmar que, para maximização da remoção de COT na região experimental adotada, a concentração de acetato de sódio deve ser na faixa de 4 a 8 g/L.

Da mesma forma, a partir das curvas de contorno das Figuras 18 e 20 definiu-se a faixa de concentração inicial de cloreto de amônio que maximiza a remoção de COT na região experimental trabalhada. O efeito combinado da concentração de cloreto de amônio e do acetato de sódio (Figura 18) indica que a faixa de concentração de cloreto de amônio do processo deve ser maior que 0,8 g/L. O efeito da concentração de cloreto de amônio em sinergismo com a concentração de cromo (VI) (Figura 20) indica que, para a maximização da remoção de COT, deve-se iniciar o tratamento com uma concentração de cloreto de amônio maior que 0,8 g/L. Assim a concentração inicial cloreto de amônio maior que 0,8 g/L satisfaz ambos efeitos.

Com o objetivo de se definir a concentração inicial de cromo (VI) que maximiza a remoção de COT, foi realizada a análise das curvas de contorno das Figuras 19 e 20. De acordo com a Figura 19, a remoção de COT apresentou melhores resultados quando a concentração de cromo (VI) encontra-se entre 60 e 100 mg/L. Pela Figura 20, que avalia a concentração inicial de cromo (VI) com a concentração inicial de cloreto de amônio, conclui-se que esta variável deve estar entre 60 e 100 mg/L, sendo esta concentração satisfeita em ambos efeitos. Este fato mostra que para a faixa de concentrações de cromo (VI) estabelecida anteriormente não ocorre redução na remoção de COT, justificando a utilização de uma concentração inicial de cromo (VI) maior no teste de reprodutibilidade.

#### **4- CONCLUSÕES**

A partir do estudo realizado neste trabalho, pode-se afirmar que os micro-organismos em estudo são promissores no tratamento de efluentes contaminados com cromo VI, pois apresentaram crescimento celular e redução na concentração de cromo hexavalente presente em cada meio estudado durante a adaptação.

Os desvios entre os tempos de residência ideal e o calculado pela DTR foram de 2,21 % para o conjunto biofiltro anaeróbio e biofiltro aerado indicando um comportamento próximo ao ideal para os biofiltros utilizados.

Na resposta bio-redução de Cr (VI) analisada pelo DCC, a variável de maior efeito foi a concentração inicial de Cr (VI) seguido pela concentração de acetato de sódio e cloreto de amônio, sendo que concentrações menores de cromo (VI) favorecem a redução. As faixas de

concentrações que maximizaram a redução de Cromo(VI) foram de 0 a 6 g/L de acetato de sódio, concentração de cloreto de amônio de 0,5 a 1 g/L e de Cromo (VI) inicial as menores possíveis.

Avaliando a outra resposta, as faixas de concentrações que maximizam a resposta remoção de COT: concentração de acetato de sódio deve ser próxima de 6 g/L; concentração de cloreto de amônio maior que 0,8 g/L e concentração de cromo (VI) entre 60 e 100 mg/L.

## 5- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade em realizar este trabalho, à Fapemig Projeto TEC-APQ-01237-08 e a Capes.

## 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOOZEGAR, M. A., GHASEMI, A., RAZAVI, M. R. E NADDAF, S., Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2. *Process Biochemistry*. V. 42, 1475–1479, 2007.
- ANDRADE NETO, C. O.; PEREIRA M. G.; SANTOS, H.R.; MELO, H.N.S. Filtros Anaeróbios de Fluxo Descendente Afogados, com Diferentes Enchimentos. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro/RJ. ABES, p27-36. 1999.
- APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for the examination of water & wastewater, 3500-Cr B. Colorimetric Method. Washington, D.C. p.3-66, 21st edition, 2005
- ARUNDHATI PAL, A.K. PAUL. Aerobic chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiological Research*, v.159, 347-354, 2004.
- BARAL, A. and ENGELKEN, R.D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environ. Sci. Policy*, v.5(2), 121–133, 2002.
- BERGAMASCO, R. O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos. Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- CAMARGO, F.A.O., OKEKE, B.C., BENTO, F.M., FRANKENBERGER, W.T. Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Appl. Soil Ecol.*, v.29, 193–202, 2005.
- CHEN, Y. AND GU, G. Preliminary studies on continuous chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic–aerobic activated sludge process. *Bioresource Technology*, v.96, 1713 – 1721, 2005.
- CHEN, J.M; HAO, O.J. Microbial chromium (VI) reduction. *Crit. Ver. Environ. Sci.*, v.28, n.3, p.219-251, 1998.
- CHERNICHARO, C.A.L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v.5, 73-92, 2006.

- CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG . Belo Horizonte. 246p. 1997.
- CHERNICHARO, C.A.L., von SPERLING, M., da SILVA, P.C., GONÇALVES, R.F. Tratamento de Efluentes de Curtumes Através de Filtros Anaeróbios Seguidos por Biofiltros Aerados. DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA/UFMG. 10 p, 1996.
- DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D., VAYENAS, D.V. Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types. *Desalination*, v.211, 156–163, 2007.
- DERMOU, E. VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, B.126, 78–85, 2005.
- FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, 3rd edition, 1999.
- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations – Ed Allyn and Bacon, London, 1993
- GONÇALVES, R.F, ARAÚJO, V.L, CHERNICHARO, C.A.. Tratamento secundário de esgotos sanitário através da associação em série de Reatores UASB e Biofiltros Aerados Submersos – Vitória/ES – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Espírito Santo, 12 p., 1997.
- LEVENSPIEL O. Engenharia das reações químicas. Blücher E. (ed), v. 2, 1974, p. 207-481.
- NETTO, A.P. de O. Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário. São Carlos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2007.
- PAL, A., PAUL, A.K. Aerobic chromate reduction by chromate-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiol. Res.* v.159, 347–354, 2005.
- SANTAELLA. S. T. Estudo de Tecnologias apropriadas para o Tratamento dos Efluentes da Indústria de Castanha do Caju. Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, v. 5 – no 4, p 96, 2000.
- SHAKOORI, A. R. MAKHDOOM, M. HAQ, R.U. Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v.53, 348–351, 2000.
- WANG, Y. and XIAO, C. Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Water Res.*, v.29 (11), 2467–2474, 1995.
- YENDO, A.Y., Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de Pós -Tratamento de Efluente de Tratamento Anaeróbio de Curtume. Ilha Solteira. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2003.