

## Capítulo 1- Contexto, Motivação e Objectivos

Neste capítulo definem-se o contexto e a motivação do trabalho descrito nesta dissertação, bem como os seus principais objectivos e estrutura.

### 1.1- Contexto e motivação

A poluição por metais pesados representa um grave problema ambiental devido aos efeitos tóxicos e à eventual acumulação destes elementos ao longo da cadeia alimentar, resultantes da solubilidade e mobilidade dos mesmos. Os processos habituais de remoção destes metais são processos físico-químicos bastante dispendiosos e sempre danosos para o ambiente. A deposição no solo e em meios aquíferos destes metais pesados resulta da actividade de numerosas indústrias tais como o curtimento de peles, fabrico de corantes, indústria de cromados, indústria têxtil, produção de energia nuclear (Arica *et al.*, 2005), indústria do aço, produção de substâncias de preservação e de conservação da madeira (Tunali *et al.*, 2005), indústria de filmes e fotografia, galvanoplastia e indústria mineira (Sahin e Ozturk, 2005).

De entre os vários metais pesados destaca-se o crómio pela sua elevada toxicidade e pelo facto deste elemento ser o segundo elemento inorgânico contaminante mais comum em cursos de água junto a áreas contaminadas com resíduos perigosos (Horton *et al.*, 2006). A forma hexavalente do crómio, normalmente presente na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ), apresenta níveis de toxicidade significativamente maiores que outros estados de valência. O crómio hexavalente apresenta também propriedades cancerígenas e mutagénicas elevadas (Horsfall Jr. *et al.*, 2006). Os métodos convencionais para remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais são a precipitação, coagulação, troca iónica, calcinação, electrodiálise, electrodeposição, electrocoagulação, osmose inversa (Ahluwalia e Goyal, 2007) extracção por solventes e separação por membranas (Agrawal *et al.*, 2006). No entanto, a aplicação destes processos de tratamento é condicionada quer por motivos técnicos quer por razões económicas. A aplicabilidade de bactérias/fungos/algas/leveduras, nas formas livres ou imobilizadas, na remoção de metais e os esforços desenvolvidos para melhorar os processos celulares de modo a

tornar estas opções técnica e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes ricos em metais, tornam estas tecnologias bastante promissoras (Malik, 2004 e Iyer *et al.*, 2005).

Na descrição de processos de bioissorção é recorrente a utilização de termos como “breakthrough” (rotura) ou “uptake” (acumulação). A universalidade da utilização destes termos na língua original, levou a que se tenha optado por utilizar os termos em inglês ao longo desta dissertação.

Em processos contínuos, o tempo de breakthrough e a forma da respectiva curva são características fundamentais para descrever a operação e a resposta dinâmica de um sistema de bioissorção em colunas. A modelação matemática é uma ferramenta fundamental na análise quantitativa da dinâmica do fenómeno de bioissorção. Essa descrição matemática é fundamental quando se pretende passar da escala laboratorial para a escala industrial, para a análise e interpretação dos dados experimentais, para a identificação dos mecanismos de bioissorção, para a previsão de respostas a mudanças de condições de operação e para a optimização dos processos (Vilar, 2006).

## **1.2- Objectivos**

Dentro do contexto referido na secção anterior, o trabalho apresentado nesta dissertação teve como objectivo geral a implementação e desenvolvimento de sistemas de bioissorção para fixação de metais pesados ou seja, a descrição da bioissorção, um dos métodos mais promissores em termos de tecnologias limpas, aplicada à remoção e recuperação de metais pesados, considerando que estes contribuem em grande parte para a poluição da biosfera e considerando a urgência da sua eficiente eliminação.

O sistema consiste num biofilme bacteriano suportado em carvão activado granular (GAC), o qual foi posto em contacto com as soluções a tratar.

Para que o objectivo principal fosse alcançado, foram estabelecidos vários objectivos específicos:

- Quantificação de polissacáridos e polímeros totais

Pretende-se avaliar a capacidade de produção de polissacáridos e polímeros totais por parte de quatro espécies de bactérias seleccionadas para a execução deste trabalho experimental. Este passo permitiu tirar conclusões acerca da capacidade de adesão de cada um dos diferentes microrganismos e da respectiva aptidão de captação de iões metálicos em solução aquosa.

- Estudos de bio sorção, em sistemas abertos e em sistemas fechados, para as quatro espécies de bactérias seleccionadas

Avalia-se o comportamento dos quatro biofilmes em termos de bio sorção de crómio, a partir de soluções preparadas em laboratório. A mesma avaliação foi também efectuada utilizando um efluente proveniente duma estação de tratamento de água residual numa zona com forte implantação de indústrias de curtumes e calçado. Este passo pretendeu conhecer a performance dos biofilmes em condições industriais.

- Estudos de bio sorção, em sistemas abertos e em sistemas fechados, utilizando um biofilme de *Arthrobacter viscosus* para a remoção de crómio, na presença de compostos orgânicos vulgarmente associados aos efluentes com crómio.

O cumprimento deste objectivo permitiu tirar conclusões acerca do comportamento do biofilme de *Arthrobacter viscosus* em termos de bio sorção de compostos orgânicos e avaliar a influência que os compostos orgânicos têm na bio sorção de crómio.

- Estudos com reactor piloto

Este ponto permitiu testar a capacidade de tratamento de grandes quantidades de efluente, por parte de um leito de bio sorvente de maiores dimensões ou doutra forma dito, avaliar o comportamento do biofilme exposto a soluções de crómio durante períodos de tempo alargados.

### 1.3- Estrutura da dissertação

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo são introduzidos os principais temas do trabalho fazendo-se o respectivo enquadramento no panorama actual. A estrutura da dissertação será também apresentada.

No capítulo 2 faz-se a revisão bibliográfica sobre os principais temas deste trabalho. Assim, faz-se uma abordagem à química, origem, toxicidade e enquadramento legal do metal e dos compostos orgânicos a bioissorver. De seguida, faz-se uma breve descrição dos principais métodos de tratamento aplicados ao crómio em solução aquosa, com destaque para a bioissorção.

São descritos os diferentes tipos de biomassa vulgarmente utilizada em estudos de bioissorção, com especial destaque para as bactérias, com algumas considerações específicas às bactérias utilizadas neste estudo.

O capítulo prossegue com os vários aspectos relativos à ciência de biofilmes, nas vertentes conceito e importância, mecanismos de formação e importância dos exopolissacáridos (EPS). Neste ponto será também dado devido destaque ao suporte utilizado para a formação dos diferentes biofilme testados durante este trabalho: o carvão activado.

Os mecanismos de bioissorção serão, também, alvo de destaque neste capítulo, onde será feita uma abordagem aos modelos propostos por diferentes autores.

Por último serão abordados os modelos de equilíbrio na forma de isotérmicas, assim como os modelos dinâmicos para os sistemas abertos.

No capítulo 3 encontram-se descritas as metodologias, materiais e equipamentos utilizados na execução do trabalho experimental. Começa-se por fazer uma abordagem aos aspectos relativos ao armazenamento, cultivo e crescimento dos microrganismos seleccionados e à preparação do suporte, carvão activado, utilizado para a formação dos biofilmes. De seguida são descritos os procedimentos adoptados para a realização dos ensaios de bioissorção, iniciando-se com a formação de biofilmes e descrevendo-se os ensaios realizados em sistema fechado e sistema

aberto (em minicolunas e com reactor piloto). Por último faz-se referência aos métodos analíticos: quantificação de metais pesados, compostos orgânicos, polissacáridos e polímeros totais, espectroscopia FTIR, microscopia electrónica (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDXS). O tratamento efectuado às soluções finais de crómio é também explicado.

O capítulo 4 expõe os resultados obtidos tendo em vista o cumprimento dos objectivos propostos e é efectuada a discussão dos mesmos.

Por último, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e são dadas algumas sugestões para o trabalho futuro.

#### 1.4- Referências bibliográficas

**Agrawal A, Kumar V, Pandey BD.** 2006. Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium- a review. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review* 27: 99-130.

**Ahluwalia SS, Goyal D.** 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98: 2243-2257.

**Arica MY, Tuzun I, Yalçin E, Ince O, Bayramoglu G.** 2005. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparation for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry* 40: 2351-2358.

**Horsfall Jr M, Ogban F, Akporhonor EE.** 2006. Sorption of chromium (VI) from aqueous solution by cassava (*Manihot sculenta* CRANZ) waste biomass. *Chemistry & Biodiversity* 3: 161-173.

**Horton R, Apel WA, Thompson VS, Sheridan PP.** 2006. Low temperature reduction of hexavalent chromium by a microbial enrichment consortium and a novel strain of *Arthrobacter aureescens*. *BMC Microbiology* 6: 5-13.

**Iyer A, Mody K, Jha B.** 2005. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. *Marine Pollution Bulletin* 50: 340-343.

**Malik A.** 2004 Metal bioremediation through growing cells. *Environment International* 30: 261-278.

**Sahin Y, Ozeturk A.** 2005. Biosorption of chromium (VI) ions from aqueous solution by bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Process Biochemistry* 40: 1895-1901.

**Tunali S, Kiran I, Akar T.** 2005. Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering* 18: 681-689.

**Vilar VJP.** 2006. Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção do agar. Tese de Doutoramento, FEUP- Universidade do Porto.