

### Sumário

Com o trabalho apresentado nesta tese pretende-se a implementação e desenvolvimento de sistemas de bioissorção para fixação de metais pesados, tendo em vista a resolução de importantes problemas ambientais decorrentes de diversas actividades industriais.

O sistema em estudo consiste num biofilme bacteriano suportado em carvão activado granular (GAC), o qual foi posto em contacto com as soluções a tratar. As bactérias utilizadas para a formação dos diferentes biofilmes foram *Arthrobacter viscosus*, *Bacillus coagulans*, *Escherichia coli* e *Streptococcus equisimilis*.

O metal escolhido para a realização dos ensaios foi o crómio pela sua elevada toxicidade e pelo facto deste elemento ser utilizado em variadas actividades industriais com forte implementação no Norte de Portugal. 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 em outros estados de valência e como tal foi utilizado nesta forma.

Foi avaliada a capacidade de produção de polissacáridos e polímeros totais por parte das quatro espécies de bactérias seleccionadas para a execução deste trabalho experimental e concluiu-se que, em termos de polímeros totais, o biofilme de *A. viscosus* foi o que apresentou maior valor (0.274 g/g<sub>biosorvente</sub>), seguido dos biofilmes de *S. equisimilis* (0.173 g/g<sub>biosorvente</sub>), *E. coli* (0.142 g/g<sub>biosorvente</sub>) e *B. coagulans* (0.070 g/g<sub>biosorvente</sub>).

Foram efectuados estudos de bioissorção, em sistemas abertos e em sistemas fechados, para as quatro espécies de bactérias seleccionadas. Os ensaios em sistema fechado mostram que a remoção de Cr (VI) varia desde 46.9% até 17.2% para as concentrações iniciais de Cr (VI) na gama entre 50–1000mg/l, para o biofilme de *B. coagulans*, desde 36.6% até 10.8%, para o biofilme de *E. coli* e desde 72% até 46.3%, para o biofilme de *S. equisimilis*. Para o *A. viscosus* foram obtidos valores de remoção mais elevados quando se usaram as mesmas concentrações iniciais. Assim, para a concentração de 250 mg/l, foi obtido um valor de remoção de 63.7 % utilizando o *A. viscosus* enquanto que para o *B. coagulans* se obteve 31.4 %, para a *E. coli* 19.5 % e para o *S. equisimilis* 44.1%. Para a concentração de 750 mg/l, foi obtido um valor de remoção de 46.2 % utilizando o *A. viscosus*, enquanto que para o *B. coagulans* se obteve 22.0 %, para a *E. coli* 11.9 % e para o *S. equisimilis* 32.9%. Os resultados dos ensaios de equilíbrio isotérmico foram ajustados por seis diferentes modelos - Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Sips e Toth.

Os resultados obtidos para os ensaios em sistema aberto mostram valores de uptake para o Cr (VI) de 5.82 mg/g<sub>biosorvente</sub>, 5.35 mg/g<sub>biosorvente</sub> e 4.12 mg/g<sub>biosorvente</sub>, respectivamente para *S.*

*equisimilis*, *B. coagulans* e *E. coli*, para a concentração inicial de 100 mg/l, 2.33 mg/g<sub>biosorvente</sub>, 1.98 mg/g<sub>biosorvente</sub> e 3.60 mg/g<sub>biosorvente</sub>, para a concentração inicial de 50 mg/l e 0.66 mg/g<sub>biosorvente</sub>, 1.51 mg/g<sub>biosorvente</sub> e 1.12 mg/g<sub>biosorvente</sub> para a solução mais diluída (10 mg/l). Os resultados obtidos em sistema aberto foram ajustados pelos modelos de Adams-Bohart, Wolborska e Yoon e Nelson.

O desempenho dos quatro biofilmes foi também avaliado utilizando um efluente industrial e conclui-se que a existência de uma multiplicidade de iões afecta negativamente o desempenho dos biofilmes.

A performance dum biofilme de *Arthrobacter viscosus* na biossorção de compostos orgânicos foi também avaliada e verificaram-se claras diferenças no comportamento em termos de biossorção dos compostos fenol, clorofenol e *o*-cresol. Os ensaios realizados em sistema fechado permitem verificar que a percentagem de remoção de composto orgânico decresce à medida que a concentração inicial do mesmo aumenta. A remoção de fenol varia desde 99.5% até 93.4%, a remoção de clorofenol varia desde 99.3% até 61.6% e a remoção de *o*-cresol, varia desde 98.7% até 73.5%, para a gama de concentrações iniciais de composto orgânico usadas. Os resultados dos ensaios de equilíbrio isotérmico foram ajustados pelos mesmos seis diferentes modelos já referidos.

Os valores máximos de uptake obtidos para a remoção dos compostos orgânicos pelo biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado em carvão activado granular foram de 5.52 mg/g para o fenol, 5.67 mg/g para o clorofenol e 13.99 mg/g para o *o*-cresol, para as soluções de um só soluto e de 9.94 mg/g para o fenol, 9.70 mg/g para o clorofenol e de 11.30 mg/g para o *o*-cresol, para as soluções de composto orgânico na presença de crómio. Em termos de percentagem de remoção, após 15 h de ensaio experimental, a afinidade entre o composto orgânico e o biofilme segue a seguinte ordem: fenol > clorofenol > *o*-cresol. A percentagem de remoção situa-se nos 97, 93 e 87%, respectivamente para o fenol, clorofenol e *o*-cresol, para a concentração inicial de 10 mg/l (soluções simples) e após 15 h de ensaio.

Os valores máximos de uptake de Cr (VI) obtidos pelo biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado em carvão activado granular foram de 5.27 mg/g, para a solução apenas com crómio e para a mais alta concentração de crómio testada (100 mg/l) e 5.44 mg/g na presença de fenol para a combinação 100 mg/l fenol/100 mg/l Cr (VI), 5.83 mg/g na presença de clorofenol para a combinação 100 mg/l clorofenol/60 mg/l Cr (VI) e 5.62 mg/g na presença de *o*-cresol para a combinação 50 mg/l *o*-cresol/60 mg/l Cr (VI). A remoção de crómio nos ensaios realizados na presença de compostos orgânicos é, de um modo geral, significativamente mais baixa que a obtida com as soluções de crómio apenas. A percentagem de remoção situa-se nos 35%, após 15 h de ensaio experimental, para a solução de crómio com concentração inicial de 10 mg/l (e sem adição de composto orgânico), e um máximo de 23.1%, para a combinação 100 mg/l de

fenol com 10 mg/l de Cr (VI). Os estudos em sistema aberto foram ajustados pelos modelos de Adams-Bohart, Wolborska e Yoon e Nelson.

A aplicação do biofilme de *Arthrobacter viscosus* ao tratamento de grandes quantidades de efluente foi também efectuada em reactor piloto. Foram utilizadas duas concentrações de crómio: 10 mg/l e 100 mg/l, com um caudal de 25 ml/min. Em termos de percentagem de remoção é de salientar que na experiência realizada com a solução de concentração inicial de 10 mg/l se obteve uma remoção de 100 % durante os primeiros 26 dias de ensaio experimental. Para o reactor a funcionar com uma concentração de entrada de 100 mg/l, obteve-se 100 % de remoção durante os primeiros 6 dias de ensaio experimental.

Foram efectuados estudos FTIR para avaliar os grupos que estarão envolvidos nos mecanismos de biossorção.

**Palavras chave:** *Arthrobacter viscosus*, Biofilme, Biossorção, *Bacillus coagulans*, Compostos orgânicos voláteis, Crómio hexavalente, *Escherichia coli*, *Streptococcus equisimilis*