UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

HUGO ANDRÉ SOARES DE ARAÚJO

**A utilização de pérolas de quitosana para adsorção de
cromo hexavalente em coluna de leito fixo**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos
2018

HUGO ANDRÉ SOARES DE ARAÚJO

**A utilização de pérolas de quitosana para adsorção de
cromo hexavalente em coluna de leito fixo**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e
Saneamento

Orientador: Prof. Dr. Juliano José Corbi

São Carlos
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S676a Soares de Araújo, Hugo André
A utilização de pérolas de quitosana para adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo / Hugo André Soares de Araújo; orientador Julianio José Corbi. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Adsorção. 2. Cromo hexavalente. 3. Coluna de leito fixo. 4. Quitosana. 5. Curva de ruptura. 6. Teste de toxicidade. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **HUGO ANDRÉ SOARES DE ARAÚJO**.

Título da dissertação: "A utilização de pérolas de quitosana para adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo".

Data da defesa: 26/11/2018.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Juliano Jose Corbi**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Associado **Sergio Paulo Campana Filho**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Prof. Dr. **Hernane da Silva Barud**
(Universidade de Araraquara/UNIARA)

Resultado:

APROVADO

APROVADO

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho aos meus pais, João e Marta, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das realizações e da felicidade de seus filhos.

Ao meu irmão, Ivan, por sua preocupação, amizade e incentivo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha existência e por me guiar em mais esta etapa da minha vida.

Agradeço imensamente ao meu orientador Professor Doutor Juliano José Corbi por seu apoio, orientação, motivação, atenção e também por possibilitar o meu amadurecimento acadêmico e o envolvimento com a pesquisa a partir de um olhar crítico. Além disso, agradeço especialmente pela sua compreensão, atenção e amizade durante esse período.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Agradeço à Regiane e ao Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho e toda a sua equipe do IQSC-USP (Instituto de Química de São Carlos), Anderson, Andrea, Danilo, pela ajuda dispensada em minha pesquisa, diálogo e paciência.

À Prof^a Dr^a Lyda Sabogal Paz por todo auxílio na pesquisa, pelos conselhos e atenção.

Ao Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha pelas sugestões ao trabalho.

A todos do laboratório LEAA (Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos), Aline, Bárbara, Bruna, Camila, Carina, Daniel, Guilherme, José, Lídia, Mara e Mayara, por fazerem parte da minha rotina nesse período, pela companhia, paciência, conversas e auxílio.

Agradecimentos especiais aos meus pais, João Izair de Araújo e Marta Soares de Araújo, por todo o apoio e carinho, compreensão, incentivo e amizade em todos os momentos de minha vida, e em especial nessa etapa de minha vida, pois sem eles não teria sido possível alcançá-la.

Ao meu irmão Ivan Soares de Araújo, pelo seu exemplo, seus conselhos, sua amizade e seu incentivo.

Aos meus amigos: Leonardo, Murilo, Rafael, Rodolfo, Diego e João pelos momentos compartilhados, pela amizade, pelo apoio e por todo incentivo.

À Rodolfo Melo Santos, pela sua amizade, por incentivar minhas decisões, acreditar em mim e por todo apoio.

Agradeço a família Soares e Araújo, pelo acolhimento e apoio durante esse período.

Ao Sr. Júlio do Laboratório de Saneamento da EESC-USP pelo auxílio com as análises de metais, e também, à Aline, também do mesmo laboratório.

À Priscila e a Sá do Departamento de Hidráulica e Saneamento por toda ajuda e atenção.

Aos técnicos dos laboratórios do bloco didático Valter e Fernando (IQSC/USP), pela ajuda quando precisei.

A todos os funcionários da Pós-Graduação do SHS e aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento.

À equipe do bloco didático do Campus 2, pela atenção e devidos cuidados, especialmente Diógenes, Padilha e Tchê.

RESUMO

ARAÚJO, H. A. S. **A utilização de pérolas de quitosana para adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo.** 2018. 108 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2018.

A intensificação da degradação ambiental impulsionada pelas atividades antrópicas tem comprometido a qualidade da água. A presença de metais potencialmente tóxicos no ambiente provoca diversos impactos na fauna e flora, como, por exemplo, o processo de magnificação trófica. Assim, é fundamental que estudos de adsorção desses contaminantes sejam realizados, a fim de buscar novos métodos que permitam a remoção dos mesmos no meio aquático. O metal cromo está nos efluentes de diversos processos industriais, como curtumes, refino de petróleo, galvanoplastia, soldagem e cromagem. Esse metal na forma hexavalente possui efeito tóxico a biota e riscos à saúde humana, indicando a necessidade da realização de estudos para sua remoção de efluentes industriais e corpos d'água. O biopolímero quitosana tem sido reportado em diversos estudos como bioadsorvente de alto potencial de retenção de metais, por conta da presença de amino-grupos em sua estrutura. Além disso, a quitosana possui propriedades singulares e é obtida da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza. Com a finalidade de avaliar a capacidade de adsorção de Cr (VI) pelo biopolímero quitosana em forma de pérolas (P-QTS), realizou-se ensaios de adsorção em processo contínuo com diferentes concentrações do metal cromo em coluna de leito fixo, preenchida pelo material adsorvente (P-QTS). Além disso, realizou-se testes de toxicidade com os organismos *Daphnia magna*, *Allonais inaequalis* e *Chironomus xanthus* no afluente e efluente da coluna de adsorção, buscando avaliar a toxicidade dessas amostras para os organismos e a consequente eficácia do tratamento da solução de dicromato de potássio na coluna de leito fixo com as P-QTS. As curvas de ruptura indicaram que para as maiores concentrações de $K_2Cr_2O_7$ houve intensificação da saturação da CALF (coluna de adsorção de leito fixo), e, consequentemente, a zona de transferência de massa (ZTM) se deslocou no sentido descendente do leito fixo da coluna de adsorção. A razão C/C_0 (concentração efluente/concentração afluente) aumentou de maneira significativa no decorrer do ensaio para as maiores concentrações afluentes (25 e 28,5 mg L⁻¹) de $K_2Cr_2O_7$ alcançando valores de até 0,4, e, isso demonstra a saturação de parte das P-QTS na coluna de leito fixo. De maneira geral, a remoção de Cr VI foi alta (superior a 50% e atingindo a máxima de 98%) para os tempos estudados na presente pesquisa, sendo maior nos menores

tempos (60 e 120 min) do ensaio, estado em que os sítios ativos para adsorção das P-QTS provavelmente estavam livres. Da extração do cromo das P-QTS obteve-se valor máximo de 8,18 mg g⁻¹ e mínimo de 0,42 mg g⁻¹ de massa adsorvida por massa de adsorvente, o que indica variação de acordo com a concentração da solução de K₂Cr₂O₇ afluenta a CALF, ou seja, para as maiores concentrações, maior a quantidade adsorvida de Cr VI por massa de adsorvente (P-QTS). Alguns pesquisadores obtiveram relação de 2,6 mg de crômio (III) /g de quitosana indicando que as P-QTS na coluna de leito fixo possuem boa capacidade de adsorção. Os testes de toxicidade mostraram diferentes sensibilidades dos organismos-teste às soluções de dicromato de potássio, sendo na ordem decrescente: *Chironomus xanthus* < *Allonais inaequalis* < *Daphnia magna*. A coluna de adsorção de leito fixo diminuiu, de modo geral, a mortalidade dos organismos-teste comparando o afluenta e efluente, principalmente das amostras efluentes de menor tempo (60 e 120 min) de ensaio de adsorção. A média de comprimento das larvas de *C. xanthus* reduziu (10,07 mm > 8,34 mm > 4,59 mm), de modo geral, a medida que o tempo de ensaio (60, 120 e 180 min) aumentou, indicando aumento da concentração de Cr VI nos efluentes.

Palavras-chave: Adsorção, Cromo hexavalente, Coluna de leito fixo, Quitosana, Curva de ruptura, Teste de toxicidade.

ABSTRACT

ARAÚJO, H. A. S. **The use of chitosan beads for adsorption of hexavalent chromium in fixed bed column.** 2018. 108 p. Dissertation (Master's Degree) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos – SP, 2018.

The intensification of environmental degradation driven by anthropic activities has led to a decrease in water quality. The presence of potentially toxic metals in the environment causes several impacts on fauna and flora, such as the trophic magnification process. Thus, it is fundamental that adsorption studies of these contaminants are carried out in order to search for new methods that allow their removal in the aquatic environment. Chromium metal is in the effluents of various industrial processes, such as tanning, petroleum refining, electroplating, welding and chrome plating. The chromium in the hexavalent form has a toxic effect on biota and risks to human health, indicating the need to carry out studies to your removal of industrial effluents and water bodies. The biopolymer chitosan has been reported in several studies as bioadsorbent with high potential for metal retention, due to the presence of amino groups in its structure. In addition, chitosan has unique properties and is obtained from chitin, one of the most abundant biopolymers in nature. In order to evaluate the Cr (VI) adsorption capacity of the chitosan biopolymer in the form of beads (P-QTS), adsorption tests were carried out in continuous process with different concentrations of the chromium metal in a fixed bed column, filled by adsorbent material (P-QTS). Besides that, toxicity tests were carried out with the organisms *Daphnia magna*, *Allonais inaequalis* and *Chironomus xanthus* on the affluent and effluent of the adsorption column, seeking to evaluate the toxicity of these samples to the organisms and the consequent effectiveness of the treatment of potassium dichromate solution in the fixed bed column with the P-QTS. The breakthrough curves indicated that for the higher concentrations of $K_2Cr_2O_7$ there was an increase in the saturation of the CALF (fixed bed adsorption column), and consequently the mass transfer zone (ZTM) moved downwards from the fixed bed of the column of adsorption. The C/C_0 (affluent concentration/effluent concentration) ratio increased significantly during the test for the highest affluent concentrations, reaching values of up to 0.4 for the affluent concentrations of 25 and 28.5 mg L^{-1} of $K_2Cr_2O_7$, and this demonstrates the saturation of part of the P-QTS in the fixed bed column. The removal of Cr VI was high (higher than 50% and reaching a maximum of 98%)

for the times studied in the present study, but it was higher in the lower times (60 and 120 min) of the test, in which the active sites for adsorption of P-QTS probably were free. From the extraction of chromium from P-QTS, a maximum value of 8.18 mg g^{-1} and a minimum of 0.42 mg g^{-1} was obtained, which indicates variation according to the concentration of the $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution affluent to CALF, i.e the adsorbed amount of Cr VI per adsorbent mass (P-QTS) is higher at higher concentrations. Some authors have obtained a ratio of 2.6 mg of chromium (III) / g of chitosan indicating that the P-QTS in the fixed bed column have good adsorption capacity. The toxicity tests showed different sensitivities of the test organisms to the solutions of potassium dichromate, being in descending order: *Chironomus xanthus* < *Allonais inaequalis* < *Daphnia magna*. The fixed-bed adsorption column decreased the mortality of the test organisms by comparing the affluent and the effluent, mainly from the effluent samples with the shortest adsorption test time (60 and 120 min). The mean length of the *C. xanthus* larvae decreased ($10.07 \text{ mm} > 8.34 \text{ mm} > 4.59 \text{ mm}$), generally as the test time (60, 120 and 180 min) increased, indicating rise in Cr VI concentration in the effluents.

Keyword: Adsorption, Hexavalent chromium, Fixed bed column, Chitosan, Breakthrough curve, Toxicity test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Especiação do cromo em função da concentração de Cr (VI) e pH. Extraída de Mohana e Pittman (2006).	25
Figura 2 - Ilustração do fenômeno da adsorção. Extraída de Luz (2012).	29
Figura 3 - Curva de ruptura típica. Fonte: SHAHALAM et al. (1997).	32
Figura 4 - Representação das estruturas primárias de quitina e quitosana onde n é o grau de polimerização. (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).	34
Figura 5 - Ciclo de vida do <i>Chironomus xanthus</i> – 1) Desova; 2) Eclosão das larvas; 3) Larvas de I instar; 4) Larvas de III e IV instar; 5) Pupa; 6) Adulto fêmea e macho. Fonte: Costa (2018).	41
Figura 6 - Espécie <i>Daphnia magna</i> . Fonte: Wikiwand.	43
Figura 7 - Espécie <i>Allonais inaequalis</i> . Modificado de Costa (2018).	44
Figura 8 - Etapas metodológicas da pesquisa.	45
Figura 9 - Preparação das pérolas de quitosana; A – Amostra da quitosana em pó da marca Sigma-Aldrich®; B – Coagulação do fluido de alta viscosidade com auxílio de titrador e agitador; C – Amostra das pérolas de quitosana; D – Estocagem das pérolas de quitosana em potes de vidro no interior do refrigerador.	47
Figura 10 - Desenho esquemático do sistema de adsorção.	48
Figura 11 - Instalação experimental do sistema de adsorção.	49
Figura 12 - Etapas metodológicas do ensaio de adsorção.	50
Figura 13 - Preparação das soluções de K ₂ Cr ₂ O ₇ ; A – Dicromato de Potássio da marca SYNTH®; B – Sal metálico K ₂ Cr ₂ O ₇ ; C – Preparação das soluções intermediárias a partir da solução-mãe; D – Solução intermediária utilizada no ensaio de adsorção.	51
Figura 14 - Manipulação das P-QTS (pérolas de quitosana); A – Peneiramento das P-QTS; B – Medição do volume das P-QTS; C – Medição da massa das P-QTS; D – Preenchimento da CALF (coluna de adsorção) por P-QTS.	52

Figura 15 - Amostras efluentes à CALF; A – Frascos com efluente para medição da concentração de cromo; B – Béquer de 250 mL para testes de toxicidade.	53
Figura 16 - Cultivo de <i>Daphnia magna</i> ; A - Incubadora BOD com béqueres de cultivo; B – Béquer de cultivo de 2L com organismos-teste <i>Daphnia magna</i>	54
Figura 17 - Preparação de microalga <i>P. subcapitata</i> ; A - Cultivo da alga e inóculo; B – Centrifugação da alga; C – Alga concentrada em tubo Falcon.....	55
Figura 18 - Bandejas e telas com cultivo do <i>Chironomus xanthus</i>	57
Figura 19 - Teste crônico com <i>Chironomus xanthus</i>	57
Figura 20 - Mensuração do comprimento das larvas de <i>C. xanthus</i> no ImageJ®.	58
Figura 21 - Caixas sifonadas com cultivos de <i>Allonais inaequalis</i>	59
Figura 22 - Extração de cromo das P-QTS (pérolas de quitosana); A – P-QTS na CALF (coluna de adsorção) após ensaio de adsorção; B – Extração das amostras na placa aquecedora.	60
Figura 23 – 1ª curva de ruptura para concentração teórica de 5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	62
Figura 24 – 2ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	63
Figura 25 – 3ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	63
Figura 26 – 4ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	64
Figura 27 – 5ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	65
Figura 28 – 6ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	65
Figura 29 - Box-plot para concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	66
Figura 30 – 7ª curva de ruptura para concentração teórica de 20 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	67
Figura 31 – 8ª curva de ruptura para concentração teórica de 25 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	68
Figura 32 – 9ª curva de ruptura para concentração teórica de 28,5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	69
Figura 33 - Gráfico da quantidade adsorvida de Cr VI por massa de adsorvato.	70
Figura 34 - Teste toxicidade aguda – <i>C. xanthus</i> – concentração teórica de 28,5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	72
Figura 35 - Teste toxicidade aguda – <i>C. xanthus</i> – concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	72

Figura 36 - Teste toxicidade aguda – <i>C. xanthus</i> – concentração teórica de 20 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	73
Figura 37 - Teste toxicidade aguda – <i>C. xanthus</i> – concentração teórica de 25 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	74
Figura 38 - Teste toxicidade crônico – <i>C. xanthus</i> – concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	74
Figura 39 - Teste toxicidade crônico – média comprimento das larvas <i>C. xanthus</i> concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	75
Figura 40 - Teste toxicidade aguda – <i>A. inaequalis</i> – concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	76
Figura 41 - Teste toxicidade aguda – <i>A. inaequalis</i> – concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	77
Figura 42 - Teste toxicidade aguda – <i>A. inaequalis</i> – concentração teórica de 10 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	78
Figura 43 - Teste toxicidade aguda – <i>D. magna</i> – concentração teórica de 5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	78
Figura 44 - Teste toxicidade aguda – <i>D. magna</i> – concentração teórica de 5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	79
Figura 45 - Teste toxicidade aguda – <i>D. magna</i> – concentração teórica de 5 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	80
Figura 46 - Teste toxicidade aguda – <i>D. magna</i> – concentração teórica de 2 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	80
Figura 47 - Teste toxicidade aguda – <i>D. magna</i> – concentração teórica de 1 mg L ⁻¹ de K ₂ Cr ₂ O ₇	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 12/05/2017	95
Tabela 2 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 31/05/2017	95
Tabela 3 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 22/06/2017	96
Tabela 4 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 06/07/2017	96
Tabela 5 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 21/07/2017	96
Tabela 6 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 24/01/2018	97
Tabela 7 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 01/02/2018	97
Tabela 8 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 20/02/2018	98
Tabela 9 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 01/02/2018	98
Tabela 10 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 13/03/2018	99
Tabela 11 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 03/04/2018	99
Tabela 12 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 19/04/2018	100
Tabela 13 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 27/04/2018	100
Tabela 14 - Resultados da extração das P-QTS.....	101
Tabela 15 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 16/05/2017.....	102
Tabela 16 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 25/05/2017.....	102
Tabela 17 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 26/06/2017.....	103
Tabela 18 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 06/07/2017.....	103
Tabela 19 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 21/07/2017.....	104
Tabela 20 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 24/01/2018.....	104

Tabela 21 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 01/02/2018.....	105
Tabela 22 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 20/02/2018.....	105
Tabela 23 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 01/03/2018.....	106
Tabela 24 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 13/03/2018.....	106
Tabela 25 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 03/04/2018.....	107
Tabela 26 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 19/04/2018.....	107
Tabela 27 - Resultados do ensaio ecotoxicológico crônico do dia 27/04/2018.....	108
Tabela 28 - Resultados do ensaio ecotoxicológico crônico (comprimento das larvas) do dia 27/04/2018.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	- <i>American Public Health Association</i>
CALF	- Coluna de adsorção de leito fixo
C.E	- Condutividade elétrica
CETESB	- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CL50	- Concentração Letal a 50% dos organismos expostos
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	- Cromo
CrO ₂ ⁻	- Cromato
Cr(III)	- Cromo trivalente
Cr(VI)	- Cromo hexavalente
DL50	- Concentração Letal a 50% dos organismos expostos
EESC	- Escola de Engenharia de São Carlos
ETE	- Estação de Tratamento de Esgotos
$\overline{\text{GD}}$	- Grau médio de desacetilação
K	- Kelvin
K ₂ Cr ₂ O ₇	- Dicromato de potássio
LEAA	- Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos
MS	- Ministério da Saúde
NaOH	- Hidróxido de sódio
NBR	- Norma Brasileira
OMS	- Organização Mundial da Saúde
pH	- Potencial hidrogeniônico
P-QTS	- Pérolas de quitosana
USP	- Universidade de São Paulo
ZTM	- Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	23
3.2. METAL CROMO.....	24
3.2.1 OCORRÊNCIA NATURAL E ANTRÓPICA DO CROMO	25
3.2.2 TOXICIDADE DO CROMO	26
3.4. PROCESSOS ADSORTIVOS	29
3.5. CURVA DE RUPTURA	31
3.6. O BIOADSORVENTE: QUITOSANA	33
3.7. ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	37
3.7.1 <i>CHIRONOMUS XANTHUS</i>	40
3.7.2 <i>DAPHNIA MAGNA</i>	41
3.7.3 <i>ALLONAI INAEQUALIS</i>	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	45
4.1.1 PREPARAÇÃO DAS PÉROLAS DE QUITOSANA.....	45
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PÉROLAS DE QUITOSANA.....	47
4.2. SISTEMA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO	48
4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO	49
4.3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE DICROMATO DE POTÁSSIO	50
4.3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	51
4.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE.....	53
4.4.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO EFLUENTE.....	53
4.4.2 ENSAIOS DE TOXICIDADE	54
4.4.2.1 ENSAIO DE TOXICIDADE COM <i>DAPHNIA MAGNA</i>	54

4.4.2.2 ENSAIO DE TOXICIDADE COM <i>CHIRONOMUS XANTHUS</i>	56
4.4.2.3 ENSAIO DE TOXICIDADE COM <i>ALLONAI INAEQUALIS</i>	58
4.5. EXTRAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. CURVAS DE RUPTURA.....	61
5.1.1 CURVA DE RUPTURA DE 5 MG L ⁻¹	61
5.1.2 CURVAS DE RUPTURA DE 10 MG L ⁻¹	62
5.1.2.1 BOX-PLOT PARA CONCENTRAÇÃO TEÓRICA DE 10 MG L ⁻¹ DE K ₂ Cr ₂ O ₇	66
5.1.3 CURVAS DE RUPTURA DE 20 MG L ⁻¹	67
5.1.4 CURVAS DE RUPTURA DE 25 MG L ⁻¹	68
5.1.5 CURVAS DE RUPTURA DE 28,5 MG L ⁻¹	68
5.1.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES GERAIS - CURVAS DE RUPTURA.....	69
5.1.7 EXTRAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE DAS PÉROLAS DE QUITOSANA	70
5.2. TESTES DE TOXICIDADE.....	71
5.2.1 BIOENSAIOS UTILIZANDO <i>CHIRONOMUS XANTHUS</i>	71
5.2.1.1 TESTE DE TOXICIDADE AGUDO.....	71
5.2.1.2 TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICO.....	74
5.2.2 BIOENSAIOS UTILIZANDO <i>ALLONAI INAEQUALIS</i>	76
5.2.3 BIOENSAIOS UTILIZANDO <i>DAPHNIA MAGNA</i>	78
5.2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES GERAIS – TESTES DE TOXICIDADE.....	81
6. CONCLUSÕES	83
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE A - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO VI DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	93
APÊNDICE B -RESULTADOS DOS ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS E PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS..	100

1. INTRODUÇÃO

Com o advento das modificações no modo produtivo decorrentes do avanço tecnológico, intensificado a partir da Revolução Industrial no século XIX, houve o aumento e a concentração populacional nas cidades, e também uma mudança cultural, estimulando um maior consumo por parte da sociedade.

A geração de poluentes pelas atividades humanas ao longo dos últimos séculos não tem sido acompanhada do devido planejamento e controle. Os cursos d'água vêm sendo afetados pela introdução de substâncias tóxicas e poluentes, ocasionando impacto ambiental oriundo da grande diversidade e características dessas substâncias.

A deposição inadequada dos resíduos da indústria e agricultura, principalmente, podem resultar em diversos impactos ambientais relevantes, como a contaminação produzida por lixiviados, enchentes e assoreamento. Os metais potencialmente tóxicos gerados por essas atividades podem ocasionar diversos problemas ambientais por conta de suas propriedades de persistência no ambiente e acumulação em organismos, causando danos na fauna e flora ocasionados por processos como o da biomagnificação (NOGUEIRA, 2007).

Os metais têm potencial de toxicidade aos ecossistemas aquáticos naturais ou aos sistemas de tratamento biológico de esgotos, e, portanto, são padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado de São Paulo.

O metal cromo (objeto de estudo desta pesquisa) têm sido amplamente empregados pelas indústrias de cromagem, soldagem, pintura, acabamentos metálicos, fabricação de aço e em curtumes, resultando em grandes quantidades deste elemento no ambiente. Na natureza o cromo hexavalente é mais tóxico dentre os seus estados de valência indicando que afeta as condições ambientais em sistemas aquáticos (BAGCHI et al., 2005).

A aplicação de adsorventes em processos de descontaminação tem se tornado comum, considerando ser um tipo de tratamento de baixo custo e ser reconhecido como um método efetivo para a remoção de poluentes da água. Além disso, a vasta utilização da coluna de leito fixo em estudos de adsorção e processos industriais tem impulsionado o avanço da pesquisa no que tange a viabilidade de tratamento utilizando diferentes tipos de adsorventes, notadamente os naturais.

A utilização de biopolímeros para diversas aplicações tem sido de vital importância para os avanços das ciências e apresentam várias vantagens como a alta disponibilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Entre eles temos a quitosana, considerada bioadsorvente de metais potencialmente tóxicos, por possuir capacidade de formar complexos com íons de metais, devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura (KURITA, 2006).

O estudo da biota tem sido fundamental para previsão dos impactos dos metais e de outras substâncias tóxicas presentes nos sistemas aquáticos. Assim, pesquisadores apontam a necessidade de aplicar medidas biológicas para obtenção de uma abordagem ecossistêmica, o que vem sendo feito pelos estudos ecotoxicológicos (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

Em sistemas de tratamento de efluentes, o desempenho dos mesmos não é apenas avaliado pela redução da concentração dos contaminantes. Substâncias xenobióticas, inibidoras, genotóxicas ou não biodegradáveis podem não ser removidas e, portanto, ocasionar impactos deletérios sobre os ecossistemas. Assim, as análises químicas e físicas não são suficientes para a avaliação de eficácia do sistema, sendo necessário a realização de testes de toxicidade para permitir verificar os efeitos dessas substâncias sobre os sistemas biológicos.

A escolha de uma espécie para utilização em testes de toxicidade deve ser feita com base nos conhecimentos de sua biologia, reprodução, hábitos alimentares, fisiologia e comportamento tanto para o cultivo quanto para a realização dos testes. Além disso, se possível realizar os testes com organismos de diferentes níveis tróficos e também espécies de pequeno porte e ciclo de vida não muito longo (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

Com a finalidade de verificar a capacidade de adsorção das pérolas de quitosana em processos dinâmicos em coluna de leito fixo, foram realizados ensaios em coluna com esse material para adsorção de cromo hexavalente em diferentes concentrações e a fim de avaliar a toxicidade dos afluentes e efluentes utilizou-se os organismos-teste: *Chironomus xanthus*, *Daphnia magna* e *Allonais inaequalis*.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

Avaliar a capacidade de adsorção do cromo hexavalente por pérolas de quitosana em sistema de coluna de leito fixo em processo contínuo, empregando soluções de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em diferentes concentrações.

2.2 Objetivos específicos:

- a) Conceber uma instalação experimental em escala de bancada para desenvolvimento de estudo da adsorção em leito fixo do metal cromo hexavalente por pérolas de quitosana.
- b) Analisar a toxicidade do afluente e efluente por meio de bioensaios agudos com as espécies de organismos: *Daphnia magna*, *Chironomus xanthus* e *Allonais inaequalis*, a fim de avaliar a eficácia dos tratamentos; e bioensaios crônicos com o organismo-teste *Chironomus xanthus*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Metais Potencialmente Tóxicos

Com o aumento dos impactos ambientais ocasionados pela ação antrópica à importância da preservação dos recursos hídricos leva à necessidade de monitorar e controlar a contaminação desses ambientes. Entre os agentes impactantes, os metais potencialmente tóxicos estão entre os contaminantes mais perigosos e persistentes no ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser estudados (BELLUTA; CARVALHO; MARIA, 2008).

Segundo Nascentes (2003), os elementos que pertencem ao grupo dos metais potencialmente tóxicos, podem ser divididos, basicamente em: (a) micronutrientes ou elementos traços essenciais (requeridos pela maioria dos organismos vivos, em pequena concentração), como o Cu, Mn, Fe e Zn (essenciais às plantas e aos animais), Co, Cr e Se (essenciais aos animais), Mo e Ni (essencial às plantas); (b) elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais (elementos não-essenciais ou elementos tóxicos), como As, Cd, Hg, Pb, entre outros. Rand e Petrocelli (1985) explica que a toxicidade de uma substância é uma propriedade relativa, sendo considerada como potencial de causar danos aos organismos vivos. A concentração da substância química e a duração de exposição do organismo ao contaminante são características fundamentais para determinar essa propriedade.

Um dos principais impactos ambientais ocasionados pela presença de metais em ambientes aquáticos está relacionado ao processo de bioacumulação e biomagnificação. Esses processos consistem na capacidade dos metais em acumular nos organismos e aumentar sua concentração progressivamente ao longo da cadeia alimentar ecológica, alcançando os níveis mais altos da cadeia, como o ser humano que pode sofrer diversos problemas de acordo com os níveis de concentração de determinado metal (RIBEIRO, 2010).

Os metais quando em altas concentrações podem ser tóxicos aos ecossistemas aquáticos naturais ou aos sistemas de tratamento biológico de esgotos, e, portanto, são dados como padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado de São Paulo. Os padrões de concentração de metais são estabelecidos pela legislação ambiental vigentes no país de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente em sua Resolução n°. 357 (CONAMA, 2005) e em sua resolução n°. 397 (BRASIL, 2008).

Também, o Ministério da Saúde (MS) na Portaria n° 2914 de 2011 estabelece valores máximos permitidos de concentração de metais para água de consumo humano e seu padrão de potabilidade.

3.2. Metal Cromo

O cromo é um metal de transição na tabela periódica e está localizado no sexto grupo e no quarto período, (configuração [Ar] $3d^6 4s^2$), sua massa atômica é 52u e seu número atômico é 24. Apresenta ponto de fusão e ebulição muito elevado, na faixa entre 2163 K e 2755 K (Ohlweiler, 1973). Segundo Vogel (1981), o cromo é um metal que tem uma forte tendência a sofrer oxirredução podendo formar inúmeros compostos, ora comportando-se como ácido ora como base.

O metal cromo é um contaminante inorgânico comum no ambiente que tem acarretado sérios problemas em ecossistemas de água doce e marinho. O Cr é um metal cinza aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente a corrosão, sendo o sétimo metal mais comum na Terra. O metal não é encontrado livre no ambiente e os estados de oxidação mais comuns são Cr (II), Cr (III) e Cr (VI), com as formas tri e hexavalente sendo as mais estáveis. O cromo está presente na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e etc (SILVA e PEDROZO, 2001; KOTÁS e STASICKA, 2000).

A hidrólise de Cr (VI) produz predominantemente as espécies cromato (CrO_4^{2-}), cromato ácido (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dependendo do pH e da concentração de Cr (VI) em solução, como é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Especificação do cromo em função da concentração de Cr (VI) e pH.

Extraída de Mohana e Pittman (2006).

3.2.1 Ocorrência natural e antrópica do cromo

Naturalmente, o cromo hexavalente raramente é encontrado na forma dissolvida, já que são reduzidos pelos óxidos de Fe (Fe^{2+} - Fe^{3+}) e sulfetos dissolvidos (RIBEIRO, 2010).

O cromo pode existir em diferentes formas de oxidação sendo que esse elemento é encontrado naturalmente em nosso organismo na forma de cromo trivalente.

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeira e névoas vulcânicas. Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas. Entretanto, o cromo (VI) existente no meio ambiente é quase todo proveniente das atividades humanas, originando-se de emissões das fabricações de cimento, indústrias galvânicas, fundições, soldagem, mineração de cobre, lixo urbano e industriais, incineração, fertilizantes e especialmente a sua utilização em curtumes (WHO, 1998).

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.

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.

As maiores fontes de Cromo (VI) são antropogênicas, oriundos principalmente de indústrias têxteis, de refinarias de petróleo, de galvanizações e curtumes, e este é transferido ao ambiente por meio de emissões pelo ar ou pela água (SUSSULINI & ARRUDA, 2006).

Em água de superfície, o cromo está presente na forma hexavalente, e uma pequena parte, na forma trivalente em complexos orgânicos (SILVA e PEDROZO, 2001).

3.2.2 Toxicidade do cromo

O grau de toxidade do cromo pode variar com seu estado de oxidação, sendo os compostos de cromo (VI) mais nocivos que os compostos de cromo (III) (MARSHALL, 1973). As propriedades tóxicas dos íons Cr (VI) são provocadas pela possibilidade da livre difusão nas membranas celulares e pelo forte potencial oxidativo.

O cromo trivalente é um elemento traço essencial para os humanos. Os compostos de cromo (VI) não são naturais, sendo que, estes penetram através das membranas biológicas e são reduzidos para cromo (III), e este processo é responsável por causar danos à estrutura celular. Nesta situação ocorre aumento na concentração de cromo (III) à níveis acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o cromo (III). Esse processo gera radicais livres nas células que são responsáveis pelo efeito cancerígeno (WHO, 1998).

O impacto toxicológico do Cr (VI) é originado do alto poder oxidante do mesmo, bem como a partir da formação de radicais livres durante a redução do Cr (VI) para Cr (III) ocorrendo dentro da célula. O Cr (III) formado na célula em uma concentração significativa pode causar posteriormente efeitos adversos, devido à sua alta capacidade de coordenar com vários compostos orgânicos resultando na inibição de alguns sistemas metais-enzimas (KÓTAS e STASICKA, 2000; SILVA e EIRAS, 2006).

O cromo (VI) é muito mais tóxico do que o cromo (III), para exposições agudas e crônicas (ATSDR, 1998; USEPA, 1998). Alguns efeitos notáveis da exposição de inalação aguda às concentrações muito elevadas do cromo (VI) incluem tosse, respiração curta, efeitos gastrointestinais e neurológicos, quando da exposição cutânea causa queimaduras nos seres humanos (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998). A exposição humana crônica aos altos níveis de cromo (VI) pela inalação ou a exposição oral podem produzir efeitos no fígado, no rim, no sistema gastrointestinal, nos sistemas imunológicos, e possivelmente no sangue (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998). A exposição cutânea ao cromo (VI) pode causar alergias, dermatite, sensibilidade e ulceração, necrose e corrosão dermal (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998; SILVA e EIRAS, 2006).

O cromo é altamente resistente à corrosão e muito abundante na natureza. Já sua outra forma, o Cr trivalente (Cr^{3+}) é essencial ao organismo humano por participar do metabolismo da glicose, proteína e gorduras nos mamíferos.

Segundo a legislação brasileira, as quantidades máximas permitidas de cromo (III) e cromo (VI) que podem estar presentes nos lançamentos efluentes são de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (CONAMA 397, 2008). Para a vida aquática, a toxicidade do cromo varia com a temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio. Os compostos de cromo (III) possuem baixa toxicidade, e seus efeitos não são tão severos quanto aos do hexavalente (CONAMA 357, 2005). A descarga de Cr (VI) em águas é regulado abaixo de $0,05 \text{ mg/L}$ pela USEPA e a União Européia, EC. (1998), enquanto Cr total, incluindo Cr (III), Cr (VI) e suas outras formas, é regulada inferior a 2 mg/L (BARAL & ENGELKEN, 2002). Já para o padrão de potabilidade de substâncias químicas que apresentam risco a saúde do Ministério da Saúde na Portaria nº 2914/2011 a concentração máxima de cromo permitida é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

As consequências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas, desde algas até organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras, brânquias, vísceras cerca de dez a trinta vezes mais, quando comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos. A presença do cromo nos corpos hídricos causa impactos, altamente desfavoráveis, afetando a saúde da população humana que consome a água e se alimenta de peixes que se desenvolvem nestes locais. A bioacumulação em humanos e na biota aquática pode apresentar efeitos imediatos,

efeitos crônicos pela acumulação por longos períodos de tempo e, ainda mais preocupante, consequências genéticas para gerações futuras (WHO, 1998).

3.3. Processos de remoção

Diversos são os métodos para remoção dos metais, sendo os mais utilizados a extração com solventes, a flotação, redução, precipitação química de carbonatos, sulfetos, óxidos e hidróxidos metálicos, sendo este último o mais observado, onde requer um meio alcalino na faixa de pH 8,0 a 9,0 e a temperatura rigidamente monitorada também nos quais se formam hidróxidos metálicos ou óxidos que apresentam reduzida solubilidade. Técnicas mais avançadas como troca iônica, processos com membranas (osmose reversa, ultrafiltração e eletrodialise) são empregadas, mas problemas técnicos, custos de operação ou dos materiais utilizados impossibilitam economicamente o processo de tratamento dos efluentes. Consequentemente, muitas pesquisas têm sido voltadas na busca de processos e materiais alternativos, de baixo custo e de boa eficiência, que retirem os elementos metálicos do meio aquoso e a adsorção tem sido considerada como um dos mais efetivos e amplamente utilizados (HAN et al., 2006). Porém, as técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes possuindo metais potencialmente tóxicos em baixas concentrações, por causa da baixa eficiência operacional e dos elevados custos de extração resultante deste processo. Consequentemente políticas ambientais mais severas tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes oriundos nos efluentes. As indústrias têm sido obrigadas a ajustar os processos existentes, por meio de aplicação de procedimentos que visam a menor formação ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais.

Para minimizar os efeitos causados pelo cromo no meio ambiente, diversas técnicas de tratamento podem ser aplicadas, tais como precipitação química, eletrodeposição, trocas iônicas, separações por membranas e adsorção.

No tratamento de efluentes com elevado teor de metais, muitos métodos físicos e químicos, incluindo a precipitação, eletrodeposição, troca iônica e osmose reversa, têm sido empregados (TARLEY, 2004). Entre os métodos supracitados, a precipitação é a mais utilizada. Porém, existem algumas limitações do processo, como: custo, operação laboriosa, falta de seletividade do processo de precipitação e baixa eficiência na remediação de soluções diluídas

(JUANG, 2002). O uso de processos de adsorção é uma alternativa adequada para remoção de contaminantes em baixas concentrações, especialmente quando usados adsorventes naturais de baixo custo, como subprodutos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa (BARCELOUX, 1999).

Crini e Badot (2008) destacam algumas características desejáveis para um adsorvente se tornar viável: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade de adsorção, alta seletividade e boa eficiência na remoção de determinado contaminante. Diversos estudos foram realizados nos últimos anos com o objetivo de identificar a capacidade de adsorção de metais por adsorventes naturais (YABE, 2003; LAUS et al., 2006; XIONG, 2010; KLEIN et al., 2014, LUCENA et al., 2015).

Atualmente a adsorção vem se destacando como um tratamento viável, aplicado à tecnologia de remoção de metais pesados, tanto do ponto de vista operacional como econômico. As principais vantagens deste processo em relação à precipitação química são a recuperação dos íons metálicos, capacidade de remover baixas concentrações de metais em efluente e pequeno volume de lodo.

3.4. Processos Adsorptivos

Adsorção é um fenômeno de superfície no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984). A figura 2 mostra o processo. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de potencial químico entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

Figura 2 - Ilustração do fenômeno da adsorção. Extraída de Luz (2012).

Classificam-se os fenômenos de adsorção quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (SUZUKI, 1990).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é aprisionada, ou seja, depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Yong et al. (1992), a adsorção é discriminada de duas maneiras: adsorção física e adsorção química. O primeiro ocorre com a atração dos solutos para a superfície das partículas sólidas, devido a um desequilíbrio de cargas, decorrente das forças eletrostáticas. A adsorção química tem como característica a elevada afinidade, onde o soluto reage com partículas sólidas por meio de ligações químicas fortes e de curto alcance, como iônicas, covalente, coordenadas-covalentes. Dessa maneira, os cátions se ligam em sítios livres das estruturas minerais, onde as ligações são formadas.

Ruthven (1984) cita alguns fatores que pode influenciar o processo de adsorção, tais como: a área superficial do adsorvente, o pH, o tamanho dos poros, a temperatura, a velocidade de agitação, as características físicas e químicas do adsorvente e do adsorbato. Primeiramente, a área superficial é um parâmetro fundamental para a eficiência de adsorção, de modo que quanto maior a área superficial específica de certo material adsorvente maior será seu potencial de adsorção. No caso do pH, o grau de adsorção pode ser influenciado de acordo com a faixa que se encontra essa propriedade, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser adsorvidos, diminuindo os sítios de ligação disponíveis para interação com o adsorbato de interesse. A

temperatura possui relação inversamente proporcional a capacidade de adsorção, sendo que a intensificação da temperatura, leva a diminuição do potencial de adsorção devido à natureza exotérmica das reações desse mecanismo de transporte de massa. As características físicas e químicas do adsorvente e do adsorbato possivelmente influenciam a taxa e a capacidade de adsorção, como por exemplo a alta solubilidade do adsorvente, que dificulta a atração com o adsorbato (LUZ, 2012).

Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

3.5. Curva de ruptura

Geralmente, operações industriais em grande escala são realizadas em sistemas de coluna de leito fixo (GERENTE et al., 2007). A utilização de coluna de leito fixo permite tratar grandes volumes de efluente, embora possua menor capacidade de retenção em relação ao processo operado em batelada, pois a um menor tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato no sistema quando comparado ao processo estático (COSTA & FRANÇA, 1996).

Segundo Han et al. (2007), os dados obtidos em ensaios de adsorção em batelada geralmente não são aplicáveis a maioria dos processos de tratamento, em que o tempo de contato não é longo suficiente para que o equilíbrio seja atingido. Em estudo sobre colunas de adsorção, existe a necessidade de estudar o equilíbrio dinâmico, visto que a concentração do adsorbato se movimenta ao longo do leito, ou seja, o processo não opera em estado estacionário (AKSU; GÖNEN, 2004; HAN et al., 2007).

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente aplicada em muitas áreas de separação e purificação (YUN e CHOI, 1999). Ao lidar com um sistema multicomponente, o desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo. Essas curvas, chamadas de “breakthrough” ou de ruptura, têm sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes (PARK e KNAEBEL, 1992; TIEN, 1994).

De acordo com (CORNÉLIO et al., 2004), a utilização da adsorção como método de separação em processos industriais, podem ser classificados segundo o modo de operação. Comumente aplicado industrialmente, a coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo) consiste na percolação de certa mistura, onde ocorre remoção de um ou mais componentes da mesma. O desempenho de um leito fixo geralmente é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo. Essas curvas são denominadas de “breakthrough” ou de ruptura e se tornaram comuns na avaliação do comportamento de adsorventes em sistemas de coluna de leito fixo. No projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é fundamental a previsão do ponto de saturação, haja visto um conjunto de condições de um afluente. Uma curva de ruptura usual é a razão entre a concentração de determinado componente no efluente (C_{efluente}) pela concentração de afluente (C_{afluente}) versus o tempo (SHAHALAM et al. 1997). A Figura 3 mostra uma típica curva de ruptura em coluna de leito fixo.

Figura 3 - Curva de ruptura típica. Fonte: SHAHALAM et al. (1997).

O projeto de um equipamento de adsorção necessita da seleção de um adsorvente e de informações considerando a transferência de massa para a superfície do adsorvente. Como parte da seleção de um adsorvente, deve-se ter informações da capacidade do mesmo no equilíbrio.

A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida da curva de ruptura. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorvato através da coluna empacotada com adsorvente monitorando a concentração de saída (HINES e MADDOX, 1985).

No início, grande parte da transferência de massa acontece na região próxima à entrada do fluido no leito fixo. Após certo período de tempo do início de operação da coluna, o adsorvente presente na parte de entrada da coluna torna-se saturado e a maior parte do processo de adsorção ocorre nas regiões mais interiores do leito. Segundo Borba et al. (2006), o formato da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade de adsorção da coluna, da concentração de alimentação e da vazão de alimentação.

Em geral, a posição da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade da coluna com respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. A curva de ruptura na condição ideal pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, isto é, há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada (AKSU e GÖNEN, 2004).

A curva de ruptura apresenta a forma de um S. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de transferência de massa. A zona de transferência de massa (ZTM) é definida como o comprimento necessário para que o adsorvato seja transferido do fluido para o adsorvente (CRITTENDEN et al., 2012). A ZTM desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo até que a coluna fique saturada, conforme Figura 3.

3.6. O bioadsorvente: quitosana

Os bioadsorventes podem ser utilizados para a remoção de diversos poluentes, como por exemplo os íons metálicos. No Brasil, a grande diversidade e abundância de biomassa, como as algas marinhas e resíduos agrícolas, torna o processo de bioadsorção bastante promissor, principalmente devido à alta afinidade desse material com íons metálicos. Dentre esses bioadsorventes podemos citar a cana-de-açúcar, *Cocos nucifera* e caju (NASCIMENTO et al., 2014).

A utilização de polímeros naturais para diversas aplicações tem sido de vital importância para os avanços das ciências e apresentam várias vantagens como a alta disponibilidade,

biocompatibilidade e biodegradabilidade (AZEVEDO et al., 2007). Dentre os biopolímeros, a quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliidade, biodegradabilidade, propriedades bactericidas, bioatividade e baixa toxicidade ao corpo humano.

Segundo Campana-Filho et al. (2007), a quitosana é um copolímero de 2-amino- β (1-4)-2-desoxi-Dglicopirranose e 2- acetamido- β (1-4)-2-desoxi-D-glicopirranose, preparada a partir da reação de desacetilação da quitina – biopolímero presente nas cascas de crustáceos e fungos. A quitosana tem mostrado ser um excelente material para remoção de metais de soluções aquosas. A presença de um percentual elevado de grupos amino - característica que a distingue do biopolímero quitina - distribuídos na cadeia polimérica confere ao biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em soluções aquosas ácidas. Na Figura 4 é apresentada a representação das estruturas da quitina e da quitosana.

Figura 4 - Representação das estruturas primárias de quitina e quitosana onde n é o grau de polimerização. (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008).

A palavra quitosana é um termo empregado para designar co-polímeros contendo mais de 50% a 60% de unidades desacetiladas, sendo assim, a quitina corresponde a produtos mais acetilados. Considerando os diferentes conteúdos de unidades acetiladas, quitina e quitosana possuem diferentes graus de solubilidade. Sendo que a quitina é insolúvel na maioria dos

solventes, enquanto a quitosana é solúvel em soluções aquosas de ácidos orgânicos e inorgânicos (GOY; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2004).

O biopolímero quitosana é abundante, além de ser um bom adsorvente de metais potencialmente tóxicos. Ele possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura, como mostra a Figura 4, sendo, por sua vez, seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de 5 a 6 vezes acima da quitina (KURITA, 2006). Esse biopolímero tem por capacidade de adsorção 1 mmol do cátion metálico/g de quitosana para a maioria dos íons metálicos, indicando uma alta potencialidade para remoção desses contaminantes da água. O grau de desacetilação (G.D) é um parâmetro relevante no estudo do polímero quitosana, pois conhecendo a porcentagem de grupos $-NH_2$ livres presentes na cadeia polimérica, é possível inferir suas propriedades. Alguns fatores como cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos também podem alterar a capacidade de adsorção (JANEGITZ et al., 2007).

A quitosana está sendo indicada em muitas pesquisas como bioadsorvente com grande potencial de remoção de metais potencialmente tóxicos, por apresentar a habilidade de quelar íons, devido sua atração eletrostática dos ânions pelos grupos aminos protonados em solução ácida (GUIBAL, 2004). Além disso, verifica-se que os grupos amino possuem pares de elétrons disponíveis para coordenação dos íons metálicos, atuando como uma base de Lewis (BENGUELLA & BENAÏSSA, 2002). Outra verificação na estrutura química da quitosana é que esse biopolímero possui grupos hidroxilas livres também disponíveis para interagir com os íons metálicos. Assim, o grau de desacetilação e a massa molecular são características indicadoras da quantidade de grupos amina na molécula desse polímero. Portanto, essas duas características do polímero estão relacionadas diretamente com as capacidades de remoção dos íons metálicos pelo mesmo (BATISTA, 2011).

A quitosana poder ser preparada em diferentes formas, de acordo com a sua aplicação. Entre elas temos as soluções de viscosidade controlada, géis, filmes e membranas, microesferas e nanopartículas. De modo geral, em diversos trabalhos a quitosana têm sido utilizada em forma de pó, todavia em processos de adsorção esse aspecto físico é desvantajoso, visto que nesta forma ela possui baixa porosidade e dificuldade de separação das fases após a adsorção (CRINI E BADOT, 2008). Portanto, o desenvolvimento de esferas (pérolas) de quitosana, a serem empregadas no presente estudo torna-se uma opção viável para esse tipo de aplicação.

O formato esférico da quitosana é escolhido por conta de apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo a identificação de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo e para comparações. Outros aspectos importantes para a escolha é que as esferas/pérolas permitem otimização de empacotamento em reatores e dispositivos de filtração (GOY; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2004). Três metodologias são utilizadas para a obtenção de esferas/pérolas de quitosana: 1) Por coagulação, na qual a quitosana é dissolvida em meio ácido e gotejada sobre um banho alcalino coagulante sob agitação para formação das pérolas; 2) Por inversão de fases, sendo as microesferas obtidas in situ pela dissolução da quitosana em meio ácido; e 3) Pela técnica de spray-drying, na qual a quitosana purificada é dissolvida em meio ácido. Após isso, a solução é sugada por uma bomba peristáltica sendo formada as microesferas pela ação de ar comprimido que “interrompe” o fluxo. A técnica mais simples e prática para a formação de esferas/pérolas de quitosana é a de coagulação em meio alcalino pelo gotejamento do polissacarídeo dissolvido em ácido (GOY; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2004).

O Quadro 1 apresenta objetivos e resultados obtidos de alguns estudos referentes a utilização da quitosana para remoção de íons metálicos.

Quadro 1 – Estudos indicativos do potencial de adsorção da quitosana em diferentes formas.

Autor/Ano	Objetivos	Resultados
CAMARA (2014)	Realizar o estudo da utilização de leito fixo com partículas de areia recobertas com quitosana para adsorção de cromo (VI) em solução aquosa	A capacidade máxima de adsorção foi de 46 mg.g ⁻¹ obtida a 298K. O aumento do pH diminuiu a adsorção de cromo (VI), sendo o pH de 3 o mais favorável. Na menor vazão (2,5 mL.min ⁻¹) se obteve concentração de saída próximo a zero. O modelo de Sips foi o que melhor representou os dados de equilíbrio com R ² de 0,99%.
(CATÃO, 2012)	Avaliação da adsorção de íons cobre (II) por esferas de quitosana e quitosana reticulada com glutaraldeído.	De acordo com a Isoterma de Langmuir a capacidade máxima de adsorção do Cu (II) foi de 18,5 mg.g ⁻¹ para as esferas de quitosana e 14,02 para as esferas de quitosana reticulada. Portanto, a maior afinidade pelo metal Cu (II) foi da quitosana sem reticulação. O modelo que melhor ajustou os dados de adsorção foi o de Freundlich, predizendo assim a predominância de adsorção física.

KAVIANINIA et al.,(2012)	Examinar a performance da Quitosana para remoção de íons Cu (II) em sistema de leito fixo e também avaliar propriedades físicas do mesmo.	A adsorção de Cu (II) pela quitosana em coluna de leito fixo depende da altura da coluna, taxa de vazão e concentração do afluente. A melhor adsorção ocorreu em alturas maiores de coluna, baixa vazão e baixa concentração. Para os parâmetros cinéticos o Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson foram os melhores modelos.	
(SILVA et al., 2011)	Nesse trabalho, desenvolveu-se um material híbrido a partir da vermiculita revestida com quitosana e estudou-se sua capacidade de remoção de íons chumbo de efluentes sintéticos em diferentes condições.	Tipo de adsorvente	% Máxima de Adsorção (íon Pb)
		Quitosana	73,59%
		Vermiculita Natural	77,40%
		Vermiculita revestida com Quitosana	80,11%
SANTOS (2011)	Avaliar a capacidade de adsorção de Zn (II) e Mn (II) pela perlita modificada com quitosana .	A capacidade máxima de remoção foi de 4,3 mg.g ⁻¹ para Mn (II) e 3,3 mg.g ⁻¹ para Zn (II). Para as concentrações de 20 e 10 ppm para Mn e Zn respectivamente, as remoções em porcentagem foram de 91,09 e 94,34%.	
LAUS et al. (2006)	O trabalho visa avaliar o potencial de adsorção da quitosana reticulada com tripolifosfato, na forma de microesferas na remoção de Fe e Mn em métodos estáticos (batelada) e dinâmicos (coluna de adsorvente empacotado).	Tipo de Método utilizado	
		Método estático	Método dinâmico
		Remoção de 100 % de Fe (III) utilizando 0,1 g de microesferas QTS-TPF	Para manter uma concentração de ferro (0,3 mg L ⁻¹) previsto pela Resolução nº 20 do CONAMA, a coluna teve capacidade de purificar 180 mL de água com uma vazão de 1,1 mL min ⁻¹ .
		Remoção de 90% de Mn (II) utilizando 0,4 g de microesferas QTS-TPF	

3.7. Ensaios de Toxicidade

Segundo (COSTA et al., 2008), os testes de toxicidade são ensaios de laboratório, realizados sob condições experimentais específicas e controladas, cujo objetivo é estimar a toxicidade de substâncias, efluentes e amostras ambientais (água ou sedimento). CAIRNS et al. (1998) indica em seu trabalho outros cinco propósitos atribuídos aos ensaios de toxicidade, sendo eles: a predição, o diagnóstico, a classificação, a regulação e o mapeamento da contaminação. De acordo com FERNICOLA et al. (2003), a Ecotoxicologia apresenta potencial de gerar conhecimento a fim de auxiliar a formulação segura de dispositivos legais,

normas, programas e diretrizes gerenciais com a finalidade de garantir a minimização de riscos ecotoxicológicos, determinados pelo uso e lançamento de agentes químicos no ambiente, contribuindo para a sua recuperação, monitoramento ou manutenção de suas características.

Os ensaios de toxicidade são ferramentas adequadas para avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora de efluentes, visto que somente as análises físicas e químicas tradicionalmente realizadas, tais como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos, concentrações de metais e de outras substâncias de caráter orgânico ou inorgânico, cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são suficientes para indicar as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente. Assim, apenas as realizações dessas análises são insuficientes para avaliação do potencial de risco ambiental dos contaminantes. Os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre os sistemas biológicos. Portanto, as análises químicas e os testes de toxicidade se complementam. Vale lembrar que somente com a identificação e a quantificação dessas substâncias não seria possível estimar os efeitos que elas apresentam sobre a biota, pois a atividade biológica de uma substância pode depender de suas interações com os outros componentes do efluente, incluindo aqueles que não são tóxicos, mas que afetam as propriedades químicas ou físicas do sistema e, conseqüentemente, as condições de vida dos organismos. (COSTA et al., 2008).

Em estudos ecotoxicológicos, a toxicidade de uma substância ou efluente pode ter efeitos agudos ou crônicos sobre os organismos. De acordo com Rand e Petrocelli (1985), os efeitos agudos são respostas rápidas que os organismos apresentam quando expostos a um estímulo, sendo normalmente a letalidade ou a imobilidade os efeitos mais comuns. Define-se a toxicidade aguda como sendo os efeitos adversos que ocorrem dentro de um período curto após a administração de uma dose única ou doses múltiplas, geralmente de 24 a 96 horas. Já os efeitos crônicos são aqueles que produzem efeitos deletérios aos organismos como alterações na reprodução, crescimento, comportamento, longevidade, entre outros (CETESB, 1996). Ambos os efeitos são determinados por meio de testes de toxicidade, nos quais uma quantidade conhecida de organismos é exposta ao agente estressante por períodos conhecidos de tempo e, posteriormente, os efeitos são avaliados quanto a sobrevivência ou mortalidade dos organismos, bem como efeitos comportamentais, morfológicos e fisiológicos. O tempo de exposição e a concentração do agente tóxico estão relacionados, sendo que as altas concentrações de determinadas substâncias poderão ocasionar efeitos deletérios em períodos curtos de tempo. (RAND et al., 1995).

Nos testes de toxicidade aguda um parâmetro fundamental que pode ser obtido é a porcentagem de mortalidade, identificada pela sigla CL50, isto é, a concentração letal que causa a morte a 50% da população exposta e está relacionada a toxicidade por via respiratória (contaminantes no ambiente). No caso dos testes crônicos, parâmetros como crescimento, emergência, deformidades e bioacumulação podem ser obtidos (DORNFELD, 2006).

Diversas espécies podem ser utilizadas como organismo-teste em análises ecotoxicológicas, desde que sejam sensíveis aos contaminantes, tenham ampla ocorrência geográfica e ocorram em alta abundância populacional resultando em elevada disponibilidade, apresentem uniformidade e estabilidade genética nas populações e sejam de fácil adaptação e cultivo em laboratório (RAND et al., 1995).

A resolução CONAMA Nº 357/2005, alterada e complementada pela resolução CONAMA Nº 430/2011 estabelece tanto a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, quanto as condições e padrões de lançamento de efluentes. A resolução Nº 357/2005 inclui os testes ecotoxicológicos como uma ferramenta de monitoramento, como pode ser observado no Capítulo III, Art. 7º, § 4º: “As possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados nesta Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos”.

Entre os organismos-teste frequentemente adotados, percebe-se uma ampla utilização dos microcrustáceos e macroinvertebrados bentônicos. Eles ocupam posição chave como consumidores na região pelágica e também na cadeia alimentar bêntica nos ecossistemas aquáticos. Constata-se na região pelágica os microcrustáceos atuando como consumidores primários e secundários, enquanto que na região bentônica pode-se verificar as larvas de insetos e também os microcrustáceos desempenham um importante papel na conversão tanto de organismos vivos como da biomassa morta em alimento para outros consumidores (DORNFELD, 2002).

Portanto, os organismos-teste do presente estudo são: *Chironomus xanthus* e *Allonais inaequalis*, como organismos bentônicos e *Daphnia magna*, como consumidor primário (região pelágica). Na literatura há diversos trabalhos que indicam a sensibilidade desses organismos aos metais potencialmente tóxicos (KIM, PARK e GU, 2002; DORNFELD, 2006; CAMPAGNA, RODRIGUES; VERANI, 2013; CORBI et al., 2015).

3.7.1 *Chironomus xanthus*

Entre os insetos aquáticos, organismos da família Chironomidae são extremamente adaptáveis a todos os tipos de ambientes, apresentando uma grande riqueza de espécies. Devido a estes fatores, entre outros, os quironomídeos têm sido utilizados como organismos-teste na avaliação da toxicidade do sedimento (ELDER, 1990). Esses organismos vivem em casulos a poucos centímetros do sedimento e constituem frequentemente a proporção mais significativa da biomassa bentônica (GIESY *et al*, 1988), além de desempenharem papel importante na reciclagem de nutrientes do sedimento e serem importantes na dieta de aves e peixes de água doce (BAUDIN & NUCHO, 1992).

A espécie *Chironomus xanthus* têm sido utilizada como organismo-teste em estudos ecotoxicológicos para a avaliação da qualidade de sedimento (FONSECA, 1997; PAMPLIN, 1999; DORNFELD, 2006; SANTOS, 2008), e também, com objetivo de verificar a sensibilidade desse organismo-teste à substância de referência. Também está constatado na literatura estudos sobre a sua biologia, como é o caso de STRIXINO & STRIXINO (1982) que apresentou esta espécie como de fácil manutenção em laboratório (alta fecundidade sem necessidade de enxameamento para acasalar) e com um ciclo de vida curto (Figura 5). Estes organismos possuem uma coloração vermelha devido à presença de hemoglobina, o que os ajuda a tolerar períodos com baixas concentrações de oxigênio. Outro fator favorável é que a coloração vermelha e as dimensões do *Chironomus xanthus* no IV instar larval (tamanho médio da larva de 1 cm – Figura 5) facilitam a separação destes organismos após o teste.

Figura 5 - Ciclo de vida do *Chironomus xanthus* – 1) Desova; 2) Eclosão das larvas; 3) Larvas de I instar; 4) Larvas de III e IV instar; 5) Pupa; 6) Adulto fêmea e macho. Fonte: Costa (2018).

3.7.2 *Daphnia magna*

Entre as diversas espécies de cladóceros utilizadas como organismo-teste em todo o mundo, a mais frequentemente utilizada é *Daphnia magna*, considerando a grande quantidade de informação sobre as técnicas de cultivo, os requisitos de temperatura, luz e nutrientes e sobre sua resposta a muitas substâncias tóxicas (COSTA et al., 2008). Segundo Ruppert e Barnes (1996), a *Daphnia magna* é classificada taxonomicamente no filo Arthropoda, subfilo Crustacea, classe Branchiopoda, ordem Diplostraca, subordem Cladocera, família Daphnidae. Entre os microcrustáceos, a *Daphnia magna* é geralmente chamada de pulga d'água, e por fazer parte do zooplâncton, ocupa importante posição nas cadeias alimentares aquáticas.

Os cladóceros do gênero *Daphnia* são de ampla distribuição geográfica. Estes microcrustáceos se alimentam de algas, bactérias e outras pequenas partículas em suspensão por meio de filtração (RUPPERT; BARNES, 1996; STOLLEWERK, 2010) e possuem o corpo

coberto por uma carapaça única que termina posteriormente em um espinho apical (não são todas as espécies que apresentam esse espinho) e o pós-abdômen portando garras e espinhos, que se move para frente e ventralmente, servindo para limpar partículas presas às setulas das patas natatórias (RUPPERT; BARNES, 1996) e também por meio de processos abdominais que se desenvolvem com a maturidade, e mantêm os ovos e embriões retidos dentro da câmara (RUPPERT; BARNES, 1996). São ecologicamente importantes, pois além de serem consumidores primários e converterem algas, bactérias e outras partículas em suspensão em proteína animal, são uma fonte de alimento para outros organismos, como outros invertebrados e peixes (HARRIS; BARTLETT; LLOYD, 2012).

Os indivíduos do gênero *Daphnia* podem se reproduzir assexuadamente, por partenogênese, ou sexuadamente, dependendo das condições ambientais (HARRIS; BARTLETT; LLOYD, 2012; TOYOTA et al., 2015). Na reprodução assexuada, os oócitos partenogênicos sofrem divisão meiótica equatorial, permanecem diploides e a embriogênese ocorre sem fertilização (HARRIS; BARTLETT; LLOYD, 2012), sendo que os ovos se desenvolvem diretamente em larvas na câmara de incubação das fêmeas adultas e são liberados para a água após seu completo desenvolvimento (STOLLEWERK, 2010).

A espécie *Daphnia magna* é um cladócero de tamanho relativamente grande, com adultos atingindo comprimentos de aproximadamente 6,0 mm (Figura 6), os quais se reproduzem por partenogênese sob condições normais, mas que recorrem à reprodução sexuada sob condições de estresse, e apresentam elevada fecundidade (HEBERT, 1978). Por ter um tamanho maior, seu manuseio em laboratório é mais fácil do que o de cladóceros de tamanhos menores (KOIVISTO, 1995).

A espécie de *Daphnia magna* (Figura 6) foi organismo-teste selecionado para esta pesquisa por ser amplamente conhecida, facilmente cultivada e mantido em laboratório e por ter reprodução frequente, o que garante o suprimento para testes constantes.

Figura 6 - Espécie *Daphnia magna*. Fonte: Wikiwand.

3.7.3 *Allonais inaequalis*

Recentemente, oligoqueta aquática tem sido utilizado em bioensaios ecotoxicológicos. Esses organismos são expostos a substâncias tóxicas por meio da alimentação e do contato corpóreo com sedimento, água intersticial e na coluna de água (SMITH et al., 1991). As oligoquetas são consideradas adequadas na avaliação ambiental porque elas são espécies chaves nos ecossistemas aquáticos; diversas espécies são cosmopolitas; elas têm sido usadas em testes de toxicidade crônicos; são frequentemente expostas a contaminantes na água e sedimentos; muitas espécies permitem o teste de bioacumulação de biomassa; elas podem ser facilmente criadas e tratadas e resistem a uma faixa de condições físicas e químicas (CHAPMAN, 2001).

As espécies de oligoquetas podem ser melhor exploradas no bioensaios ecotoxicológicos e de bioacumulação, visto que essas possuem alta biomassa comparada com outros organismos aquáticos (LOBO, 2014; CHAPMAN, 2001).

A espécie *A. inaequalis* (Figura 7) escolhida da família Oligochaeta tem o comprimento corpóreo médio variando entre 3 a 9 mm (37 a 85 segmentos), sem pigmentação, corpo muito delgado, com bordas segmentares distintas e contorno perfurado, e a cabeça e o prostômio alongados (NESEMANN; SHARMA; SINHA, 2004). A região acima do prostômio possui uma forma arredondada, e os olhos e a probóscide estão ausentes. As cerdas ou pelos dorsais começam no segmento VI e consistem em 1-2 cerdas capilares acompanhadas por 1-2 cerdas aciculares. As cerdas aciculares são pectinadas, com dentes laterais irregulares associados a 1-4 dentes mais finos intermediários. As cerdas ventrais são bífidas com nó ligeiramente proximal. Estas podem ocorrer em lotes de 5 a 8 cerdas (CORBI; GORNI; CORREA, 2015).

Figura 7 - Espécie *Allonais inaequalis*. Modificado de Costa (2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais etapas metodológicas da presente pesquisa estão relacionadas na Figura 8.

Figura 8 - Etapas metodológicas da pesquisa.

4.1. Preparação e Caracterização do Adsorvente

4.1.1 Preparação das pérolas de quitosana

Para preparação da quitosana em pérolas, seguiu-se metodologia de (GOY; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2004). Utilizou-se 50 g de amostra de quitosana em pó de baixo peso

molecular (50,000-190,000 Dalton), de viscosidade 20-300 cP, em forma de pó, com grau de desacetilação de 75-85% da marca Sigma-Aldrich®, lote # STBF8219V (Figura 9-A).

Inicialmente, adicionou-se 25 g de quitosana em pó em 1,5 L de água deionizada e agitou-se por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 75 mL de ácido acético e colocados em agitação mecânica por 16 horas na rotação de 500 rpm.

Após agitação, o fluido de alta viscosidade foi coagulado em meio básico com o auxílio de um titrador automático Titronic Universal da marca Schott® com volume de 50 mL e velocidade de 3 mL min⁻¹ acoplado a uma agulha de diâmetro de 18 galge (Figura 9-B). Para tanto, gotejou-se o líquido em uma solução de NaOH de concentração 2,5 M. Buscou-se manter o volume de solução alcalina superior a 1:1 em relação à quitosana, para garantir a imersão das pérolas na base. A solução de NaOH foi submetida a agitação com rotação de aproximadamente 600 rpm, concomitantemente com o gotejamento do fluido da quitosana, até que a coagulação se completasse.

Depois de preparadas todas as pérolas de quitosana na solução básica, houve lavagem exaustiva das mesmas com água deionizada até que a água de armazenamento das pérolas estivesse com pH neutro. Após isso, as pérolas de quitosana foram estocadas em potes de vidro com água e guardadas no refrigerador (Figura 9-D). O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para o restante da amostra (25 g) de quitosana em pó.

As pérolas de quitosana foram preparadas no Laboratório de Físico-Química Orgânica do IQSC/USP (Instituto de Química de São Carlos), sob a supervisão do professor Dr. Sérgio Paulo Campana Filho e seus orientados.

Figura 9 - Preparação das pérolas de quitosana; A – Amostra da quitosana em pó da marca Sigma-Aldrich®; B – Coagulação do fluido de alta viscosidade com auxílio de titrador e agitador; C – Amostra das pérolas de quitosana; D – Estocagem das pérolas de quitosana em potes de vidro no interior do refrigerador.

4.1.2 Caracterização das pérolas de quitosana

As P-QTS foram caracterizadas fisicamente (massa de quitosana e diâmetro médio) antes da realização do ensaio de adsorção.

A percentagem de massa de quitosana nas pérolas foi mensurada por quociente de massa, de modo que dez pérolas foram pesadas em triplicata, e as amostras foram postas em estufa a 60°C por 24 horas para sua desidratação. Posteriormente, as porções foram pesadas novamente e a diferença de massa refere-se ao teor de água presente no hidrogel. As pérolas produzidas eram compostas de 3% de quitosana (m/m).

O diâmetro médio das pérolas de quitosana obtidas foi de 3.1 ± 0.4 mm, mensurado com o auxílio do *software* ImageJ®, sendo utilizado para a medida, fotografias com escala milimétrica ao fundo.

4.2. Sistema de Adsorção de Leito Fixo

O sistema de adsorção implementado na presente pesquisa teve por objetivo verificar a interação da solução contaminante (dicromato de potássio) com o adsorvente (pérolas de quitosana) em processo dinâmico de fluxo contínuo. Estabeleceram-se algumas dimensões para realização dos testes. A coluna de leito fixo foi de 1 polegada (25,4 mm) de diâmetro, constituída de tubo P.V.C com 15 cm de altura. Já o leito fixo de adsorção, preenchido de pérolas de quitosana foi de 13 cm de altura. Uma bomba DDA Smart Digital 7.5/16 da Grundfos® foi utilizada para manter fluxo com taxa constante de $0,2 \text{ L h}^{-1}$ das soluções afluentes de dicromato de potássio.

Um desenho experimental esquemático do sistema de adsorção é apresentado na Figura 10. Já na Figura 11 é apresentado a instalação experimental do sistema de adsorção no Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos (LEAA), da Universidade de São Paulo, *campus* São Carlos (área II).

Figura 10 - Desenho esquemático do sistema de adsorção utilizado nos ensaios de adsorção.

Autoria própria.

Figura 11 - Instalação experimental do sistema de adsorção no LEAA (Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos/EESC-USP). Informações detalhadas dos componentes na Figura 10.

4.3. Ensaios de Adsorção

Para os ensaios de adsorção foram estabelecidas etapas para auxiliar no planejamento e desenvolvimento do trabalho. A Figura 12 apresenta essas etapas.

Figura 12 - Etapas metodológicas do ensaio de adsorção.

4.3.1 Preparação das soluções de dicromato de potássio

A fim de avaliar a remoção do íon metálico cromo VI, optou-se por utilizar soluções sintéticas, a partir de sal metálico, pela maior praticidade e controle do ensaio. Portanto, foram preparadas soluções do sal Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) da marca SYNTH® (Figura 13A e 13B), 99% de pureza, peso molecular de 294,18 g/mol e lote nº 190325. Inicialmente, preparou-se solução-mãe de concentração 1 g L⁻¹ e posteriormente soluções intermediárias em balão volumétrico de 1 L (Figura 13C) referentes a cada ensaio de adsorção (Figura 13D) com concentrações específicas do cromo hexavalente.

Figura 13 - Preparação das soluções de $K_2Cr_2O_7$; A – Dicromato de Potássio da marca SYNTH®; B – Sal metálico $K_2Cr_2O_7$; C – Preparação das soluções intermediárias a partir da solução-mãe; D – Solução intermediária utilizada no ensaio de adsorção.

4.3.2 Ensaios de Adsorção

Como afluente à CALF diferentes concentrações do metal cromo hexavalente foram utilizadas, além de serem empregadas amostras controle (água destilada) e o branco (solução de dicromato de potássio no CALF sem P-QTS). Esses ensaios foram realizados com pH das soluções afluentes próximo a 7 e temperatura constante, visto que as pérolas de quitosana podem ser solubilizadas em pH abaixo de 4,5-5,0 (RINAUDO, 2006).

Inicialmente, para cada ensaio de adsorção, as pérolas de quitosana foram peneiradas (Figura 14A) até que grande parte da água aderida fosse removida. Após isso, com o auxílio de uma proveta (Figura 14B) mediu-se o volume de aproximadamente 70 mL de pérolas de quitosana (volume próximo à CALF), e, dessa mesma porção de P-QTS inferiu-se a massa em balança da marca QUIMIS® (Figura 14C). Por fim, a CALF foi preenchida com essa quantidade de P-QTS (Figura 14D).

Figura 14 - Manipulação das P-QTS (pérolas de quitosana); A – Peneiramento das P-QTS; B – Medição do volume das P-QTS; C – Medição da massa das P-QTS; D – Preenchimento da CALF (coluna de adsorção) por P-QTS.

Depois do preenchimento com P-QTS, a CALF foi tampada com o Cap roscável da Tigre® para início do ensaio de adsorção. Para tanto a bomba foi calibrada e ajustada na vazão de $0,2 \text{ L h}^{-1}$ e o balão com solução intermediária preparada (item 4.3.1) foi posicionado de modo que a mangueira de silicone acoplada a bomba pudesse permitir o fluxo dessa solução para a CALF. Foram retiradas amostras compostas na saída da coluna em tempos de 30 minutos em béqueres de 250 mL. Do volume total amostrado (100 mL) após $\frac{1}{2}$ hora, uma porção (20 mL) era armazenada em frascos (Figura 15A) para análise do cromo na espectrofotometria de absorção atômica e o restante (80 mL) era mantida nos béqueres de 250 mL (Figura 15B) para os ensaios de toxicidade. Em cada ensaio foram obtidos parâmetros físicos e químicos (pH e condutividade elétrica) antes e após a passagem da solução de dicromato de potássio pela coluna de adsorção, para verificação das condições do ensaio.

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos (LEAA), na Área II do Campus USP - São Carlos.

Com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção na CALF (concentração de metais no afluente e efluente), foram elaboradas curvas de ruptura ou “breakthrough” para análise da capacidade de adsorção da coluna de leito fixo preenchida com P-QTS.

Figura 15 - Amostras efluentes à CALF; A – Frascos com efluente para medição da concentração de cromo; B – Béquer de 250 mL para testes de toxicidade.

4.4. Avaliação da Qualidade do Efluente

A avaliação da qualidade do efluente da coluna de adsorção de leito fixo com pérolas de quitosana foi realizada por meio da concentração dos metais (análise química) e por ensaios de toxicidade.

4.4.1 Concentração de metais no efluente

As amostragens do efluente foram realizadas no decorrer dos ensaios (a cada 30 min) para análise da concentração do metal cromo. As soluções dos ensaios de adsorção (afluentes e efluentes do CALF) foram diluídas de acordo com a necessidade, para análise das concentrações do metal cromo em Espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian®, modelo 240 FS de acordo com método de referência SM 3111 B da 23ª Edição da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1999) com limite de detecção de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$. As análises de espectrofotometria foram realizadas no Laboratório de Saneamento da EESC-USP (Escola de Engenharia de São Carlos), na Área I do Campus USP – São Carlos.

4.4.2 Ensaios de toxicidade

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados utilizando os organismos *Daphnia magna*, *Chironomus xanthus* e *Allonais inaequalis* com as soluções de cromo hexavalente iniciais pré-tratamento em diferentes concentrações e com as soluções amostradas do efluente após tratamento na CALF. Além disso, realizou-se ensaio de toxicidade crônico apenas com o organismo-teste *Chironomus xanthus*.

O efeito avaliado nos testes agudos foi a mortalidade, enquanto que no teste crônico foram: a mortalidade e o tamanho das larvas.

4.4.2.1 Ensaio de Toxicidade com *Daphnia magna*

O cultivo dos organismos (fêmeas) de microcrustáceo de *Daphnia magna* (Daphniidae, Cladocera) seguiu procedimentos estabelecidos pela NBR nº 12713 (ABNT, 2016b). Os exemplares foram cultivados em béqueres de 2 L (Figura 16B) em Incubadora BOD com Fotoperíodo SL – 224 (Figura 16A), marca SOLAB®, no Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos (LEAA), da Universidade de São Paulo, *campus* São Carlos (área II).

Figura 16 - Cultivo de *Daphnia magna*; A - Incubadora BOD com béqueres de cultivo; B – Béquer de cultivo de 2L com organismos-teste *Daphnia magna*.

A alimentação da *Daphnia magna* foi a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. Portanto, no laboratório foi realizado o cultivo dessa alga (Figura 17) que necessitava de um inóculo (Figura 17A) e de centrifugação das amostras para concentrar as algas (Figura 17C) a partir de Centrífuga Excelsa II FANEM® (Figura 17B).

Figura 17 - Preparação de microalga *P. subcapitata*; A - Cultivo da alga e inóculo;
B – Centrifugação da alga; C – Alga concentrada em tubo Falcon.

Para realização do ensaio de toxicidade com o organismo-teste *Daphnia magna*, a metodologia seguiu a norma NBR 12713 (ABNT, 2016b). O método do teste de toxicidade aguda consistiu, basicamente, na exposição de neonato gerado a partir da III geração, de 2 a 26 horas de idade, da espécie *Daphnia magna* às amostras afluentes e efluentes da CALF. Os organismos foram mantidos por um período de 48 horas em contato com as amostras. Na presente pesquisa, para cada teste foram preparadas amostras de soluções de dicromato de potássio em diferentes concentrações (solução-teste) e um controle. No controle dos testes, a

imobilidade aceita é de no máximo 10%. Para execução do ensaio adicionou-se 80 mL da solução-teste em cada um dos 2 béqueres. Foram testados 16 organismos nas soluções-testes, ou seja, 8 organismos em cada béquer. As soluções-testes foram amostras compostas efluentes retiradas 30 minutos após tratamento na coluna de leito fixo com volume de 80 mL. Após o tempo de prova (48 horas) foi quantificado o número de indivíduos imóveis por concentração e a partir destes dados, calcula-se a porcentagem de imobilidade por concentração.

4.4.2.2 Ensaio de Toxicidade com *Chironomus xanthus*

O segundo organismo-teste selecionado foi a espécie *Chironomus xanthus*, pertencente à família Chironomidae da ordem Diptera. Os organismos foram obtidos dos cultivos (Figura 18) do Laboratório de Ecologia de Ambientes Aquáticos (LEAA) da Universidade de São Paulo, campus São Carlos e foram escolhidos para os testes de toxicidade aguda haja visto a facilidade de obtenção e manutenção em grandes quantidades (DORNFELD, 2006). Além disso, esse organismo já foi selecionado para realização de testes ecotoxicológicos em diversos estudos anteriores (DORNFELD, 2006; SANTOS, 2008). O cultivo dessa espécie no LEEA foi realizado de acordo com procedimento descrito no estudo (FONSECA; ROCHA, 2004). As culturas foram mantidas em tabuleiros plásticos cobertos com gaiolas de nylon para a retenção dos organismos adultos (Figura 18). A água deionizada e areia esterilizada para aquário foram adicionadas nos recipientes nas seguintes condições: condutividade entre 25-55 $\mu\text{S cm}^{-1}$, dureza entre 12 e 16 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, pH entre 6,5 e 7,5, e temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ sob aeração constante, e um fotoperíodo de 12h luz/12h escuro (FONSECA; ROCHA, 2004). O alimento adicionado às bandejas de cultivo foi uma suspensão de ração floculada para peixes Tetramin®, após ser macerada, na proporção de 0,04 mg mL^{-1} , colocadas semanalmente às bandejas.

Para os testes de toxicidade aguda com o *Chironomus xanthus* foram realizados bioensaios com organismos do IV instar (estágio larval). Para o desenvolvimento dos testes foram utilizados béqueres com capacidade de 250 mL, onde foram adicionados 80 mL da solução-teste (soluções afluente e efluentes a CALF) e 20 g de sedimento esterilizado. Os testes foram realizados com 2 réplicas para cada tempo (min) e para o controle, sendo adicionados 6 organismos em cada uma. O teste agudo terá duração de 96h nas condições de temperatura e fotoperíodo iguais aos de cultivo (FONSECA; ROCHA, 2004).

Figura 18 - Bandejas e telas com cultivo do *Chironomus xanthus*.

No ensaio de toxicidade crônica os organismos-teste utilizados eram do I ínstar larval (no máximo 2 dias pós-desova) e foram selecionadas com auxílio de lupa de aumento. O mesmo volume de solução-teste do ensaio agudo foi utilizado e também a mesma quantidade de sedimento. Além disso, 2 réplicas para cada tempo (min) e controle; e 6 organismos para cada réplica, assim como no teste agudo. O teste crônico teve duração de 10 dias sob aeração (Figura 19), no qual se avaliou mortalidade e tamanho das larvas.

Figura 19 - Teste crônico com *Chironomus xanthus*.

O tamanho das larvas foi mensurado no *software* ImageJ® (Figura 20) após os 10 dias de exposição das larvas de *C. xanthus* em afluentes e efluentes da CALF. Um papel com escala milimétrica ao fundo foi utilizado para padronização de medida.

Figura 20 - Mensuração do comprimento das larvas de *C. xanthus* no ImageJ®.

4.4.2.3 Ensaio de Toxicidade com *Allonais inaequalis*

Os primeiros indivíduos de *A. inaequalis* foram obtidos a partir de amostras de água e sedimento aquático em lagoas localizadas em São Carlos (São Paulo – Brasil), no Parque Ecológico Municipal. A metodologia de cultivo utilizada baseou-se no trabalho de Corbi, Gorni e Correa (2015). As amostras foram colocadas em caixas sifonadas (Figura 21), contendo 3 L de água deionizada e uma porção de areia comercial para aquários, mantida à temperatura ambiente (entre 22-28°C) com ligeira aeração (vazão média de 4 mL s⁻¹ de ar), fotoperíodo de 12/12 h de luz/escuro. A alimentação foi de 10 mL de solução de Tetramim® (concentração de 5 g L⁻¹) por cultura a cada sete dias. As culturas foram mantidas por adição regular de água de alimentação (pH 6,5-7,5, dureza 12-16 mg CaCO₃ L⁻¹, temperatura 23-25°C e condutividade elétrica em torno de 20 µS cm⁻¹) e substituindo 20% da cultura antiga com água de alimentação a cada 4 semanas. Além disso, era realizado toda semana a manutenção do cultivo com a retirada de Ostracoda (crustáceos).

Figura 21 - Caixas sifonadas com cultivos de *Allonais inaequalis*.

Nos testes de toxicidade aguda com o *A. inaequalis* foram realizados bioensaios em béqueres de 250 mL com soluções-teste de 80 mL de afluente e efluentes à CALF. Os ensaios de toxicidade foram em duplicatas para cada tempo (min) e controle, onde foram adicionados 6 organismos-teste *A. inaequalis* e deixados expostos por 96 h nas mesmas condições de temperatura e fotoperíodo do cultivo. O pH e a condutividade elétrica foram medidos no começo e no final do experimento.

4.5. Extração do cromo hexavalente

As pérolas de quitosana após ensaio de adsorção (Figura 22A) foram submetidos a uma adaptação da técnica de extração de metais em solo descrita por De Paula e Mozeto (2001), a qual determina que o material deva ser transferido a um béquer de 100 mL juntamente com 10 mL de HNO_3 e coberta com um vidro de relógio para permitir que haja um refluxo durante a digestão da amostra (Figura 22B). A temperatura a qual as amostras foram submetidas foi de 100°C em Agitador com Aquecimento AA – 2050 da marca GEHAKA®, até que os adsorventes fossem completamente dissolvidos mediante as novas condições de pH.

Figura 22 - Extração de cromo das P-QTS (pérolas de quitosana); A – P-QTS na CALF (coluna de adsorção) após ensaio de adsorção; B – Extração das amostras na placa aquecedora.

A solução final não precisou ser filtrada após atingir a temperatura ambiente devido à dissolução do adsorvente em meio ácido. Assim, as amostras foram diluídas 25 vezes em balões volumétricos de 25 mL e armazenadas em frascos de vidro. Por fim, as amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica no Laboratório de Saneamento da EESC (Escola de Engenharia de São Carlos).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em duas partes principais: curvas de ruptura e testes de toxicidade. A primeira está relacionada com a análise da capacidade da adsorção de cromo hexavalente pela CALF (coluna de adsorção de leito fixo) por meio dos resultados obtidos da concentração do metal no afluente e efluente. Já a segunda, apresenta a sensibilidade dos organismos-teste frente às soluções de dicromato de potássio antes e após tratamento na CALF.

5.1. Curvas de Ruptura

As curvas de ruptura foram obtidas no gráfico a partir da razão entre a concentração de cromo hexavalente efluente (C) e afluente (C_0) no eixo das ordenadas (y) versus o tempo, em minutos, no eixo das abscissas (x). As concentrações teóricas iniciais de $K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potássio) afluentes à CALF para os ensaios de adsorção foram: 1, 2, 5, 10, 20, 25 e 28,5 mg L^{-1} . Desse modo, para cada concentração foi gerado gráfico com curva de ruptura correspondente. Porém, os resultados obtidos nas concentrações 1 e 2 mg L^{-1} foram inconclusivos e optou-se pela exclusão dos dados, visto que apresentaram na análise do metal cromo valores de concentração abaixo do limite de detecção ($<0,005$ mg L^{-1}) para todos os efluentes, ou seja, em todos os tempos (minutos).

No Apêndice A consta as informações necessárias para a obtenção das curvas de ruptura. As tabelas do mesmo exibem a razão $C_{\text{Efluente}}/C_{\text{Afluente}}$ que nos gráficos se equivalem aos valores de C/C_0 .

As curvas de ruptura estão divididas por concentração teórica afluente da solução de dicromato de potássio. Já no caso da $C_t = 10$ mg L^{-1} , onde há mais de um ensaio de adsorção, elas foram expostas em ordem cronológica.

5.1.1 Curva de Ruptura de 5 mg L^{-1}

Para a concentração afluente teórica (C_t) da solução de $K_2Cr_2O_7$ de 5 mg L^{-1} , apenas um dos três ensaios de adsorção forneceu dados de concentração de cromo acima do limite de

detecção. Portanto, na Figura 23, abaixo, esta apresentada a curva de ruptura correspondente ao 8º ensaio de adsorção (Tabela 8 – Apêndice A).

Figura 23 – 1ª curva de ruptura para concentração teórica de 5 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

Na 1ª curva de ruptura (Figura 23) os dois primeiros tempos (30 e 60 min) deram concentração de Cr VI abaixo do limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$), indicando valores próximo a 0. Desse modo, a adsorção nesses dois tempos foi alta e possivelmente a ZTM (Zona de Transferência de Massa) ocorria apenas na parte superior da CALF. No decorrer do ensaio de adsorção houve aumento da concentração de Cr VI até 120 min e depois no tempo 150 min diminuição. No último tempo (180 min) ocorreu outro aumento em relação ao tempo anterior.

5.1.2 Curvas de Ruptura de 10 mg L^{-1}

Para a concentração afluyente teórica (C_t) da solução de $K_2Cr_2O_7$ de 10 mg L^{-1} foram obtidas cinco curvas de ruptura correspondentes na ordem cronológica aos ensaios de adsorção 2, 4, 7, 9 e 13 (Tabelas 2, 4, 7, 9 e 13 - Apêndice A). Seguem nas Figuras 24, 25, 26, 27 e 28 os gráficos respectivos a esses ensaios.

Figura 24 – 2ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

A 2ª curva de ruptura (Figura 24) tem aumento gradativo a cada tempo (com exceção do intervalo 120-150 min) indicando possível deslocamento da ZTM no sentido descendente e consequente saturação da CALF.

Figura 25 – 3ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

Na Figura 25 pode-se observar a 3ª curva de ruptura que tem aumento gradativo a cada tempo indicando possível deslocamento da ZTM no sentido descendente e consequente saturação da CALF.

Figura 26 – 4ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

Na 4ª curva de ruptura (Figura 26) os três primeiros tempos (30, 60 e 90 min) forneceram concentração de Cr VI abaixo do limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$), indicando valores próximo a 0. Portanto, no início a adsorção foi muito alta e possivelmente a ZTM (Zona de Transferência de Massa) ocorria apenas na parte superior da CALF. No decorrer do ensaio de adsorção houve aumento da concentração de Cr VI até 180 min e depois diminuição no tempo 210 min.

Figura 27 – 5ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

No gráfico da Figura 27 a 5ª curva de ruptura apresenta os quatro primeiros tempos (30, 60, 90 e 120 min) de concentração de Cr VI abaixo do limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$), indicando valores próximo a 0. Dessa maneira, no início do ensaio de adsorção a remoção por processos adsorptivos foi muito alta e possivelmente a ZTM (Zona de Transferência de Massa) ocorria apenas na parte superior da CALF. Após amostra de 120 min houve aumento gradativo da concentração de Cr VI até o final do ensaio de adsorção com a amostra de 225 min.

Figura 28 – 6ª curva de ruptura para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $K_2Cr_2O_7$.

A Figura 28 mostra a 6ª curva de ruptura que indica a alta adsorção no início do ensaio, pois apresenta nos quatro primeiros tempos (30, 60, 90 e 120 min) concentrações de Cr VI reduzidas (relação C/C_0 abaixo de 0,05). Portanto, a ZTM (Zona de Transferência de Massa) ocorria apenas na parte superior da CALF. Depois da amostra de 120 min houve aumento gradativo da concentração de Cr VI até o final do ensaio de adsorção com a amostra de 210 min.

5.1.2.1 Box-Plot para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

O gráfico de box-plot da Figura 29 auxilia na interpretação da capacidade de adsorção da CALF mediante a concentração teórica afluenta (C_t) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de 10 mg L^{-1} . Os tempos considerados, em minutos, foram 30, 60, 90, 120, 150 e 180. O tempo 210 foi excluído pois nem todos os ensaios tiveram essa amostra analisada. O *software* utilizado para a construção do gráfico foi o MiniTab 18®.

Figura 29 - Box-plot para concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Nota-se no gráfico box-plot da Figura 29 que com o decorrer do ensaio de adsorção há maior variação da razão C/C_0 , indicando certa saturação das P-QTS na CALF. Além disso, as medianas aumentam gradativamente (com exceção do tempo de 60 min), reforçando que maiores concentrações de cromo VI estão presentes no efluente nos maiores tempos de ensaio o que é ocasionado pela saturação das pérolas de quitosana na CALF.

5.1.3 Curvas de Ruptura de 20 mg L⁻¹

Para a concentração afluyente teórica (C_i) da solução de $K_2Cr_2O_7$ de 20 mg L⁻¹ foi obtida uma curva de ruptura correspondente ao 3º ensaio de adsorção (Tabela 3 - Apêndice A). Segue na Figura 30 o gráfico respectivo desse ensaio.

Figura 30 – 7ª curva de ruptura para concentração teórica de 20 mg L⁻¹ de $K_2Cr_2O_7$.

Na 7ª curva de ruptura (Figura 30) há aumento gradativo da razão C/C_0 dos 4 primeiros tempos (60 min até 210 min), indicando deslocamento da ZTM no sentido descendente e consequente saturação da CALF. Porém, no último tempo houve redução em relação ao tempo anterior.

5.1.4 Curvas de Ruptura de 25 mg L⁻¹

Para a concentração afluyente teórica (C_i) de 25 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ foi obtida uma curva de ruptura correspondente ao 12º ensaio de adsorção (Tabelas 12 - Apêndice A). Segue na Figura 31 o gráfico respectivo desse ensaio.

Figura 31 – 8ª curva de ruptura para concentração teórica de 25 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

No gráfico acima nota-se que a 8ª curva de ruptura tem aumento gradativo a cada tempo, indicando possível deslocamento da ZTM no sentido descendente e conseqüente saturação da CALF. Em relação às outras curvas percebe-se que a saturação é mais rápida pois a razão C/C₀ aumenta de 0,04 no tempo de 30 min para 0,42 no tempo de 210 min.

5.1.5 Curvas de Ruptura de 28,5 mg L⁻¹

Para a concentração afluyente teórica (C_i) de 28,5 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇, foi obtida uma curva de ruptura correspondente ao 1º ensaio de adsorção (Tabela 1 - Apêndice A). Segue na Figura 32 o gráfico respectivo desse ensaio.

Figura 32 – 9ª curva de ruptura para concentração teórica de $28,5 \text{ mg L}^{-1}$ de $K_2Cr_2O_7$.

Na Figura 32 acima, observa-se que a 9ª curva de ruptura tem aumento da razão C/C_0 até o tempo 120 min, indicando possível deslocamento da ZTM no sentido descendente da CALF e consequente saturação das P-QTS inseridas na CALF. Após o tempo de 120 min há diminuição da razão C/C_0 e depois, a partir do tempo 150 min há outro aumento gradativo até o tempo 210 min. Em relação às outras curvas percebe-se que a saturação é rápida visto que a razão C/C_0 aumenta de 0,04 no tempo de 30 min para 0,31 no tempo de 120 min.

5.1.6 Resultados e discussões gerais - curvas de ruptura

As curvas de ruptura mostraram que para as menores concentrações de Cr VI na solução afluente à CALF, houve maior oscilação de C/C_0 , indicando a não saturação das P-QTS na coluna e presença da ZTM apenas na sua parte superficial. Para as maiores concentrações (25 e $28,5 \text{ mg L}^{-1}$) as razões C/C_0 (concentração efluente/concentração afluente) alcançaram rapidamente valores mais altos, próximos a 0,4, e assim, demonstram a saturação parcial da CALF com maior deslocamento da ZTM no sentido descendente.

Assim como no estudo de Sánchez-Machado et al. (2016), onde foram testadas diferentes concentrações de alimentação de Fe (III) no ensaio em coluna (vazão $0,5 \text{ mL min}^{-1}$)

com quitosana-sódio tripolifosfato, percebe-se que para as maiores concentrações afluentes a curva de ruptura é mais acentuada, indicando que a remoção de Cr (VI) e Fe (III) pela coluna de leito fixo alcançou o equilíbrio e a saturação mais rapidamente e isso ocorreu, pois, o adsorvente teve seus sítios ativos para adsorção ocupados pelos íons metálicos. Assim, de modo geral, as concentrações de Cr VI nos efluentes aumenta no decorrer do ensaio.

5.1.7 Extração do cromo hexavalente das pérolas de quitosana

A extração de cromo hexavalente das pérolas de quitosana ocorreu conforme item 4.5 do Materiais e Métodos. Os resultados da massa adsorvida de Cr VI pela massa de adsorvato (P-QTS) estão na Tabela 14 do Apêndice A e na Figura 33 abaixo.

Figura 33 - Gráfico da quantidade adsorvida de Cr VI por massa de adsorvato.

O gráfico acima (Figura 33) representa os valores de massa adsorvida de Cr VI (obtida pela análise do metal da solução resultante da extração) pela massa das P-QTS. De modo geral, constata-se que nas maiores concentrações afluentes de $K_2Cr_2O_7$ (20, 25 e 28,5 mg L⁻¹) ocorrem valores acima de 5 mg g⁻¹, indicando saturação de parte P-QTS na coluna de leito fixo. Já para as menores concentrações (1 e 2 mg g⁻¹) percebe-se os menores valores de quantidade adsorvida

por massa de adsorvato, visto que há muitos sítios ativos para adsorção do Cr (VI). A máxima capacidade de adsorção obtida foi na concentração de 10 mg L⁻¹ (8,18 mg g⁻¹) no 9º teste de adsorção e a mínima na concentração de 1 mg L⁻¹ (0,42 mg g⁻¹). Janegitz et al. (2007) utiliza coluna empacotada com quitosana para remoção do cátion metálico Cr³⁺ e obtém após percolação de solução com esse íon a relação 2,6 mg de cromo (III)/ g de quitosana. Esse valor de massa adsorvida por massa de adsorvato se aproxima aos obtidos na extração, indicando que as P-QTS nas colunas de leito fixo possuem promissora capacidade de adsorção.

5.2. Testes de Toxicidade

As informações necessárias para apresentação dos resultados dos ensaios de toxicidade estão presentes no Apêndice B. Nele também constam os parâmetros físicos e químicos de cada teste que auxiliou na interpretação dos resultados.

Os gráficos dos testes de toxicidade são expressos em quantidade de organismos mortos (eixo x) e % Mortalidade (percentual de organismos mortos em relação a quantidade inicial de vivos) no eixo y.

Os resultados em gráfico dos testes de toxicidade são divididos por organismo-teste e concentração teórica (C_t) de K₂Cr₂O₇.

5.2.1 Bioensaios utilizando *Chironomus xanthus*

Os resultados dos ensaios de toxicidade com o organismo-teste *Chironomus xanthus* seguem nas Figuras 34 a 39, sendo as duas últimas (38 e 39) do teste crônico. No Apêndice B as informações desses ensaios estão na Tabela 14 a 16 e 25 a 27.

5.2.1.1 Teste de toxicidade agudo

Nas Figuras 34 a 37 seguem os testes de toxicidade aguda, realizados para organismo-teste *Chironomus xanthus*. No Apêndice B, as informações dos ensaios estão na tabela 15,16, 17 e 26.

Figura 34 - Teste toxicidade aguda – *C. xanthus* – concentração teórica de 28,5 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Na Figura 34 percebe-se que a coluna de leito fixo não foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente houve apenas 1 mortalidade, a mesma que do Controle 3. Portanto, na concentração de 10 mg L⁻¹ com base em Cr⁶⁺ do afluente, as larvas de *Chironomus xanthus* não foram sensíveis.

Figura 35 - Teste toxicidade aguda – *C. xanthus* – concentração teórica de 10 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Segundo a Figura 35 a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que apenas no afluente houve mortalidade, sendo de 30% na amostra Afluente 2, e, no restante dos efluentes e controle não houve mortalidade. Portanto, na concentração de 10 mg L^{-1} de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ do afluente, as larvas de *Chironomus xanthus* foram sensíveis e o tratamento foi suficientemente adequado para zerar a mortalidade.

Figura 36 - Teste toxicidade aguda – *C. xanthus* – concentração teórica de 20 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

De acordo com a Figura 36 a coluna de leito fixo não foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente não houve mortalidade, já na amostra 180 min 2 e 240 min 1 ocorreram 2 e 1 mortes, respectivamente. Portanto, na concentração de 10 mg L^{-1} da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ afluente, as larvas de *Chironomus xanthus* não se mostraram sensíveis.

No ensaio referente a Figura 37, a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente 1 e 2 houve mortalidade de 5 e 3, respectivamente, e, apenas na amostra 180 min 1 houve 16,67% de mortalidade. Portanto, na concentração de 25 mg L^{-1} de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ do afluente, as larvas de *Chironomus xanthus* foram sensíveis e o tratamento foi suficientemente adequado para reduzir e zerar (em alguns casos), a mortalidade.

Figura 37 - Teste toxicidade aguda – *C. xanthus* – concentração teórica de 25 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

5.2.1.2 Teste de toxicidade crônico

As figuras 38 e 39 apresentam resultado do ensaio de toxicidade crônico. Na Figura 38 é apresentado os dados de mortalidade após os 10 dias de exposição dos organismos-teste com as soluções afluente e efluentes à CALF. Já na Figura 39 é mostrado os resultados de tamanho das larvas de *Chironomus xanthus* após período de 10 dias do teste crônico. No Apêndice B os dados do bioensaio crônico estão na Tabela 27 e 28.

Figura 38 - Teste toxicidade crônico – *C. xanthus* – concentração teórica de 10 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

No ensaio crônico referente a Figura 38, a coluna de leito fixo foi eficaz, de modo geral, para a diminuição da mortalidade, visto que no afluyente 1 e 2 houve mortalidade de todos os organismos, e, apenas na amostra 180 min 2 também houve 100% de mortalidade. Nota-se que na amostra de 60 min houve a menor mortalidade, indicando certa saturação das P-QTS na CALF nos maiores tempos. Enfim, na concentração de 10 mg L^{-1} de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ do afluyente, as larvas de *Chironomus xanthus* foram sensíveis e o tratamento foi suficientemente adequado para reduzir e zerar (amostra 60 min 2 e 120 min 1) a mortalidade da maioria das amostras, com exceção apenas da 180 min 2.

Figura 39 - Teste toxicidade crônico – média comprimento das larvas *C. xanthus* concentração teórica de 10 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Em relação ao tamanho das larvas do teste de toxicidade crônico (Figura 39) percebe-se de modo geral diminuição gradativa do comprimento com o aumento do tempo do ensaio de adsorção. A única exceção é na amostra 120 min 1, onde constata-se a maior média. Essa redução no decorrer do ensaio se deve possivelmente ao aumento das concentrações de cromo VI nas soluções efluentes devido à saturação das P-QTS na CALF. Nota-se que o Afluyente 1 e 2 e na amostra 180 min 2 não há valor de comprimento das larvas, visto que houve mortalidade de 100% dos organismos-teste. Além disso, as amostras Controle 1 e 2 possuem a maior média de comprimento das larvas (com exceção da amostra 120 min 1), indicando que há alteração física dos organismos *Chironomus xanthus* após exposição com os efluentes da CALF.

5.2.2 Bioensaios utilizando *Allonais inaequalis*

Os resultados dos ensaios de toxicidade com o organismo-teste *Allonais inaequalis* seguem nas Figuras 40 a 42. No Apêndice B as informações desses testes estão na Tabela 17, 20 e 22.

Figura 40 - Teste toxicidade aguda – *A. inaequalis* – concentração teórica de 10 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

No ensaio de toxicidade da Figura 40, a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente todas os organismos morreram e a mortalidade máxima foi de 33% nos tempos 150 min e 180 min. Nota-se também que nos maiores tempos houve maior mortalidade, indicando possível aumento de cromo no decorrer do ensaio. Portanto, na concentração de 10 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ afluente, o organismo-teste *Allonais inaequalis* se mostrou sensível e o tratamento foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Figura 41 - Teste toxicidade aguda – *A. inaequalis* – concentração teórica de 10 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Nesse ensaio (Figura 41), a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente todas os organismos morreram e no restante das amostras a mortalidade máxima foi de 16,67% nos tempos 120, 150 min e 180 min. Observa-se que nos tempos maiores houve maior mortalidade, indicando possível aumento de cromo no efluente no decorrer do ensaio. Portanto, na concentração de 10 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ afluente, o organismo-teste *Allonais inaequalis* se mostrou sensível e o tratamento foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

No ensaio referente a Figura 42, a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que no afluente todas os organismos morreram e no restante das amostras a única mortalidade ocorreu na amostra 180 min 1 e foi de 16,67%. Assim, na concentração de 10 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ afluente, o organismo-teste *Allonais inaequalis* se mostrou sensível e o tratamento foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Figura 42 - Teste toxicidade aguda – *A. inaequalis* – concentração teórica de 10 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

5.2.3 Bioensaios utilizando *Daphnia magna*

Os resultados dos ensaios de toxicidade com o organismo-teste *Daphnia magna* seguem nas Figuras 43 a 47. No Apêndice B as informações desses testes estão na Tabela 18, 19, 21, 23 e 24.

Figura 43 - Teste toxicidade aguda – *D. magna* – concentração teórica de 5 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Na Figura 43 percebe-se que a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade, pois no afluente a mortalidade dos organismos foi de 100% e no restante das amostras a única mortalidade ocorreu na amostra 120 min 1 e no controle. Desse modo, na concentração de 5 mg L^{-1} da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ afluente, o organismo-teste *Daphnia magna* se mostrou sensível e o tratamento foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Figura 44 - Teste toxicidade aguda – *D. magna* – concentração teórica de 5 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Já no gráfico acima (Figura 44), observa-se que a coluna de leito fixo, de maneira geral, não foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que para todas as amostras (com exceção apenas das amostras 60 e 90 min onde a mortalidade foi 1 e 3, respectivamente) o percentual de mortalidade foi 100%. Desse modo, na concentração de 5 mg L^{-1} da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ afluente, o organismo-teste *Daphnia magna* se mostrou sensível e o tratamento, de modo geral, não foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Na Figura 45, nota-se que a coluna de leito fixo não foi eficaz para a diminuição da mortalidade, visto que para todas as amostras a mortalidade foi 100% dos organismos. Assim, na concentração de 5 mg L^{-1} da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ afluente, o organismo-teste *Daphnia magna* se mostrou sensível e o tratamento não foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Figura 45 - Teste toxicidade aguda – *D. magna* – concentração teórica de 5 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Figura 46 - Teste toxicidade aguda – *D. magna* – concentração teórica de 2 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

No gráfico da Figura 46, é possível constatar que a coluna de leito fixo não foi eficaz, de maneira geral, para a diminuição da mortalidade (com exceção das amostras de 60 min) visto que para todas as amostras a porcentagem de mortalidade foi 100%. Assim, na concentração de 2 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ afluente, o organismo-teste *Daphnia magna* se mostrou

sensível e o tratamento, de maneira geral, não foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

Figura 47 - Teste toxicidade aguda – *D. magna* – concentração teórica de 1 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇.

Para o ensaio de toxicidade da Figura 47, observa-se que a coluna de leito fixo foi eficaz para a diminuição da mortalidade para todas as amostras, em relação ao afluente, pois no neste a mortalidade dos organismos foi de 100% e no restante das amostras a mortalidade máxima foi de 5 organismos (62,5%) na amostra 120 min 2. Portanto, na concentração de 1 mg L⁻¹ da solução de K₂Cr₂O₇ afluente, o organismo-teste *Daphnia magna* se mostrou sensível e o tratamento foi eficaz para redução da mortalidade desse organismo.

5.2.4 Resultados e discussões gerais – Testes de Toxicidade

Nos ensaios de toxicidade com o afluente à coluna de leito fixo, verifica-se que os organismos foram muito sensíveis e o percentual de mortalidade foi, de modo geral, 100%. A exceção foi o *Chironomus xanthus* que para as concentrações 10, 20 e 25 mg g⁻¹ de K₂Cr₂O₇ não houve a morte de todos os organismos-teste. Portanto essa espécie foi a mais resistente às soluções de dicromato de potássio, possivelmente pelas suas características comportamentais. Durante o ensaio de toxicidade a espécie *Chironomus xanthus* forma com a sedimento do fundo

um casulo de partículas do sedimento ao redor do seu corpo, diminuindo o seu contato com a solução.

A *Daphnia magna* foi o organismo-teste mais sensível às amostras afluentes e efluentes. A coluna de leito fixo reduziu a mortalidade desses organismos, de modo geral, comparando o afluente e efluente, e, o aumento da taxa de sobrevivência foi maior nos menores tempos de ensaio.

Para o *Allonais inaequalis* a coluna diminuiu a mortalidade para todas as amostras de tempo efluentes, em relação ao afluente (100% de mortalidade para todas as concentrações de dicromato de potássio).

Na ordem decrescente, a sensibilidade, frente as soluções de dicromato de potássio, ocorreu na seguinte ordem: *Chironomus xanthus* < *Allonais inaequalis* < *Daphnia magna*.

Já com o efluente da coluna de leito fixo nota-se que houve variação da mortalidade em relação ao tempo de ensaio. Para os menores tempos do ensaio de adsorção, menor a mortalidade dos organismos-teste, de maneira geral.

6. CONCLUSÕES

As P-QTS (pérolas de quitosana) na CALF (coluna de adsorção de leito fixo) adsorveram grande parte (acima de 50% e atingindo 98%) do Cr (VI) dos afluentes. A utilização das P-QTS em coluna de leito fixo é promissora para remoção de cromo hexavalente, dada a alta afinidade do íon metálico pelas mesmas.

Para as maiores concentrações (20, 25 e 28,5 mg L⁻¹) afluentes a relação massa adsorvida por massa de adsorvato é maior (superior a 5 mg g⁻¹), ou seja, para as menores concentrações os sítios ativos das P-QTS estão livres e já as maiores concentrações esses sítios para adsorção provavelmente estão ocupados.

De modo geral, a coluna de adsorção preenchida por P-QTS diminuí a mortalidade dos organismos-teste comparando os bioensaios do afluente e efluente à CALF, principalmente nos menores tempos do ensaio.

Os organismos-teste foram sensíveis a maioria dos afluentes, com 100% de mortalidade. Porém, as espécies tiveram respostas diferentes às concentrações de K₂Cr₂O₇. Na ordem decrescente, a sensibilidade, frente as soluções de dicromato de potássio, ocorreu na seguinte ordem: *Chironomus xanthus* < *Allonais inaequalis* < *Daphnia magna*.

No teste de toxicidade crônico a média de comprimento das larvas de *C. xanthus* reduziu (10,07 mm > 8,34 mm > 4,59 mm), de modo geral, a medida que o tempo de ensaio (60, 120 e 180 min) aumentou, indicando saturação de parte das P-QTS da CALF e aumento da concentração de Cr VI nos efluentes.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Testar diferentes: quitosanas, grau de desacetilação da quitosana, tamanho das pérolas, pH das soluções afluentes, vazão do ensaio; e, inferir a capacidade de adsorção das pérolas de quitosana;
- Verificar a capacidade de adsorção de compósitos derivados da quitosana;
- Avaliação de efeitos subletais de contaminantes em nível de danos genéticos nos organismos expostos é recomendada, com a finalidade de se prever possíveis deformidades às futuras gerações;
- Determinação do tempo que a coluna de adsorção pode ser utilizada para adsorção de íons metálicos;
- Estudar a recuperação dos íons metálicos após processo de adsorção;
- Realização dos ensaios de adsorção com coluna transparente, a fim de possibilitar a verificação do caminho do analito ao longo da instalação experimental;
- Utilizar MEV associado ao EDX para as amostras antes e após tratamento para verificar a presença do íon metálico nas pérolas de quitosana;
- Avaliação da remoção de íons metálicos a partir de amostras ambientais (sedimento e água);
- Verificação da saturação das pérolas de quitosana a partir de teste em batelada com diferentes concentrações do analito e diferentes tempos;
- Estudar a adsorção de compostos a partir de solução multicomponentes, como por exemplo, diferentes íons metálicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12713. **Ecotoxicologia aquática — toxicidade aguda — Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera)**. 27 p. 2016.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater** (L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, Eds.) Washington American Public Health Association, 1999.

AKSU, Z., GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chromium**. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. a; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. L.; COSTA, a C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 27–34, 2007.

BAGCHI, D.; STOHS, S.J.; DOWNS. B. W.; BAGCHI, M.; PREUSS, H.G. Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium. **Toxicology**, 180(1):5-22, 2002.

BARAL, A.; ENGELKEN, R.D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. **Environ. Sci. Policy**, v.5(2), 121–133, 2002.

BARCELOUX, D. G. Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 173–194. 1999.

BATISTA, A. C. L. **Produção biotecnológica de quitosana por *Syncephalastrum racemosum* (WFCC/UCP 0148) (Cohn ex. Schrot) utilizando resíduos industriais e aplicação em processos ambientais**. 2011, Tese (Doutorado), Universidade Católica de Pernambuco, Unicap, Recife, PE, Brasil.

BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. **Water Research**, v. 36, 2463–2474, 2002.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.

BAUDIN, J.P. & NUCHO, R. ^{60}Co accumulation from sediment and planktonic algae by midge larvae *Chironomus luridus*. **Environmental Pollution**. v.76. p. 333-140, June. 1992.

BELLUTA, I.; CARVALHO, L. R. De; MARIA, A. Impactos provocados por Metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no Córrego Do Cintra – Botucatu-Sp. **Salusvita**, Bauru, v. 27, n. 2, p. 239–258, 2008.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. **Biochemical Engineering Journal**, Vol.30, p.184-191, 2006.

BRASIL. PORTARIA, Nº 518 de 25/03/2004. 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. **Diário Oficial**. 2004.

CAIRNS JR, J.; NIEDERLEHNER, B. R.; BIDWELL, J. R. Ecological toxicity testing. In: MEYERS, R. A., ed. **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**. John Wiley & Sons, Inc. 1998.

CAMARA, A. S. **Adsorção de Cromo (VI) em Leito Fixo utilizando partículas de Areia Recobertas com Quitosana**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande. Porto Alegre. 2014.

CAMPAGNA, A. F.; RODRIGUES, B. K.; VERANI, N. F. Use of artificial sediment to assess toxicity of chromium on *Chironomus xanthus*, *Danio rerio* and *Poecilia reticulata*. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 25, n. 1, p. 42–53, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/alb/v25n1/a06v25n1.pdf>>. Acesso em: 14/01/2017.

CAMPANA-FILHO, S. P.; DE BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estrutura e propriedades de α e β -quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.

CATÃO, L. **Estudo de Adsorção de íons cobre(II) em Esferas de Quitosana e Esferas de Quitosana Reticulada**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis – GO. 2012.

CHAPMAN, P. M. Utility and relevance of aquatic oligochaetes in ecological risk assessment. **Hydrobiologia**, 463: 149–169. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013103708250>. 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. 285 p. 1996.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 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 de outras providências. Brasília: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**.

_____. Resolução nº 397 (2008), de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69. **Diário Oficial da União**.

_____. Resolução nº 430 (2011), de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Legislativo, Brasília, DF, Seção III, p.6. **Diário Oficial da União**.

_____. 4º ed.; Resoluções CONAMA 1984 – 1991, Brasília, 1992. **Diário Oficial da União**.

CORBI, J. J.; GORNI, G. R.; CORREA, R. C. An evaluation of *Allonais inaequalis* Stephenson, 1911 (Oligochaeta: Naididae) as a toxicity test organism. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 10, n. 1, p. 7–11, 2015.

CORNÉLIO, A. R., FERRUA, F.Q., GUERREIRO, M.C. Influência de Solventes Orgânicos na Adsorção de Linalol a Decanal em Sílica Gel. **Ciência e Agrotecnologia**, Vol. 28, p. 863-870, 2004.

COSTA, A. C. A. Y.; FRANÇA, F. P. Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (*Sargassum spp*) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. **Bioseparation**. v.6, n. 6, 335-341, 1996.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

COSTA, C. G. A. G. **Avaliação da remoção de cromo hexavalente a partir de adsorventes à base de quitosana e celulose bacteriana e os seus efeitos na biota aquática**. São Carlos. 161p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2018.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. 33, 399-447, 2008.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, J.H; TCHOBANOGLIOUS, G. Adsorption: Introduction to Adsorption Phenomena. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. Ed. MWH. 3rd ed. 1869p. 2012.

DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP)**. São Carlos. 211p. Dissertação (Mestrado). – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. 2002.

DORNFELD, C. B. **Utilização de Chironomus sp (Diptera, Chironomidae) para a avaliação da qualidade de sedimentos e contaminação por metais**. São Carlos. 239p. Tese (Doutorado). –Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo. 2006.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34 (7), 1193 - 1199. 2011.

ELDER, J.F. Applicability of ambient toxicity testing to national or regional waterquality assessment. **U.S.Geological Survey Circular**. Denver,. v.1049, 49p. 1990.

FERNICOLA, N.A.G.G.; BOHRER-MOREL, M.B.B.; BAINY, A.C.D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A.A.M., **As bases ecotoxicológicas da ecotoxicologia**, RiMa editora, InterTox, p.221-243, 2003.

FONSECA, A.L. **Avaliação da Qualidade da Água na Bacia do Rio Piracicaba/SP Através de Testes de Toxicidade com Invertebrados**. São Carlos. 216p. Tese (Doutorado). – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.1997.

FONSECA, A. L.; ROCHA, O. Laboratory cultures of the native species Chironomus. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 16, n. 2, p. 153–161, 2004.

GERENTE, C.; LEE, V. K. C.; CLOIREC, P.P. & MCKAY, G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review. **Critical reviews in environmental science and technology**. v.37, n.1, 41-127, 2007.

GIESY, J.P.; GRANEY, R.L.; NEWSTED, J.L.; ROSIU, C.J.; BENDA, A.; KREIS JR, R.G.; HORVATH, F.J. Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit river sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.7. p. 483-498. 1988.

GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. Produção de Esferas de Quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 33, p. 30–34, 2004.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, 43 - 74. 2004.

HAN, R., et al. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v.133, p.262-268, 2006.

HAN, R. et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n.3, p. 713-718, 2007.

HARRIS, K.D.M., BARTLETT, N.J., LLOYD, V.K. *Daphnia* as an Emerging Epigenetic Model Organism. **Genetics Research International**, Vol. 2012, Article ID 147892, 8 p. 2012.

HEBERT, P.D.N. The Population Biology of *Daphnia* (Crustacea, Daphnidae). **Biological Reviews**, Vol. 53, No. 3, 387-423 p. 1978.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 542 p, 1985.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007.

JUANG, R. S.; SHAO, H. J.; A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. **Water Research**, vol. 36 (12), 2999-3008. 2002.

KAVIANINIA, I.; PLIEGER, P. G.; KANDILE, N. G.; HARDING, D. R. K. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 875–886, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.014>>. Acesso em: 17/01/2017.

KIM, S. D.; PARK, K. S.; GU, M. B. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: Influence of reduction reaction by ferrous iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 93, n. 2, p. 155–164, 2002.

KLEIN, L.; CUNHA, J. M.; BERTUOL, D. A.; FEDERAL, U.; MARIA, D. S. **Cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção de cobalto utilizando quitina**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis. p. 1–8, 2014.

KOIVISTO, S. Is *Daphnia magna* an ecologically representative zooplankton species in toxicity tests? **Environmental Pollution**, Vol. 90, No. 2, 263–267 p. 1995.

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, 107: 263–283, 2000.

KURITA, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. **Marine Biotechnology**, v. 8(3), 203–226. 2006.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3ª edição. Editora Manole. SP, 1997.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

LOBO, H. ***Branchiura sowerbyi* (Oligochaeta, Naididae) como espécie-teste em bioensaios ecotoxicológicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos –SP, 117p. 2014.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G. da; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. dos. Evaluation of the Adsorption Capacity of Chitosan Quaternized in the Removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ Ions. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2166–2179, 2015.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese (Doutorado). Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina. p. 193, 2012.

MARSHALL, S. **Pollutant Removal Handbook**, Noyes Data Corporation. London, England. 528 p. 1973.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **PORTARIA Nº 2.914**, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 21/04/2018.

MOHANA, M.; PITTMAN, C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, 137: 762–811. 2006.

NASCENTES, C.R. **Coefficiente de Dispersão Hidrodinâmica e Fator de Retardamento de Metais Pesados em Solo Residual Compactado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 117 p.2003.

NASCIMENTO, R.F.; MELO, D.; NETO, V.O.S.; CAVALCANTE, R.M.; SOUSA, F.W. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária. 274 p. 2014.

NESEMANN, H.; SHARMA, S.; SINHA, R. K. Aquatic Annelida (Polychaeta, Oligochaeta, Hirudinea) of the Ganga River and adjacent water bodies in Patna (India: Bihar), with description of a new leech species (Family Salifidae). **Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien, Serie B**, v. 105, n. April, p. 139–187, 2004.

NIETO, R., Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais – ferramenta para ações de controle da poluição das águas. **Anais 17º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2000.

NOGUEIRA, P.F.M. **Interação entre a matéria orgânica natural, o cobre e microorganismos heterotróficos: implicações na dinâmica do metal e sua disponibilização para a biota aquática**. 163p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2007.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. vol. II, Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973.

PAMPLIN, P.A.Z. **Avaliação da qualidade ambiental da represa de Americana (SP/Brasil) com ênfase no estudo da comunidade de macroinvertebrados bentônicos e parâmetros ecotoxicológicos**. São Carlos. 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. 1999.

PEREIRA, A.K.S; SCHEIDT, G.N; SANTOS, L.S.S. Estudo da Adsorção do corante azul de metileno em microesferas de quitosana. **Periódico Tchê Química**. Vol. 12 n° 24. Porto Alegre. 2015.

PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **AIChE Journal**, Vol. 38, p. 660, 1992.

RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic toxicology: Methods and applications**. Hemisphere Publishing. Washigton. USA. 666p. 1985.

RAND, G.M.; WELLS, P.G.; McCARTY, L.S. **Introduction to aquatic toxicology**. In RAND, G.M. ed. **Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate and risk assessment**. 2. ed. Taylor & Francis, p. 3-67.1995.

RIBEIRO, E.V. **Avaliação da qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - MG: metais pesados e atividades antropogênicas**. Dissertação (Mestrado em Geografia. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

RUPPERT, E. E.; BARNES, R. D. **Zoologia dos Invertebrados**. 6ª ed. São Paulo: Roca, 1996. 1029p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, New York, 432 p. 1984.

SÁNCHEZ-MACHADO, D., LÓPEZ-CERVANTES, J., CORREA-MURRIETA, M. A., SÁNCHEZ-DUARTE, R.G. Modeling of breakthrough curves for aqueous iron (III) adsorption on chitosan-sodium tripolyphosphate. **Water Science & Technology**. v 74 (10): 2297-2304. 2016.

SANTOS, M. A. P. F. Dos. **Avaliação da qualidade da água e sedimento da sub-bacia do rio Corumbataí (SP) por meio de testes ecotoxicológicos**. Tese (Doutorado). Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo. p. 186, 2008.

SANTOS, E.V. **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., and ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, Vol. 95, p. 221-235, 1997.

SILVA, A.P.O et al. Remoção de íons chumbo (Pb^{2+}) de efluentes sintéticos através de adsorção em Vermiculita Revestida com Quitosana. **Revista Liberato**. V. 12, n 17, p 01-106. 2011.

SILVA, R. A. B.; EIRAS, S. P. Estudo da especiação de cromo empregando o sistema água-etanol-clorofórmio e acetilacetona. **Horizonte Científico**, Artigo Fapemig, Projeto A027, 2006.

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**, 5. Salvador. 2001.

SMITH, P. D., KENNEDY, J. H. & DICKSON, L. K. An evaluation of a naidd oligochaete as a toxicity test organism. **Environmental Toxicology and Chemistry**. 10: 1459-1465. 1991.

STOLLEWERK, A. The water flea *Daphnia* - a 'new' model system for ecology and evolution. **Journal of Biology**, Vol. 9 (2), No. 21, 1-4 p. 2010.

STRIXINO, S.T.; STRIXINO, G. Ciclo de vida de *Chironomus sancticarloi* Strixino & Strixino (Diptera, Chironomidae). **Revista Brasileira de Entomologia**. v.26. n.2. p. 183-189.1982.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**. v 31, n 1, 2006.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha, Tokyo, 1990.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**., 54, 987-995. 2004.

TIEN, C. **Adsorption Calculations and Modeling**, Butterworths, Boston, 288 p. 1994.

TOYOTA, K., MIYAKAWA, H., HIRUTA, C., FURUTA, K., YUKIKO OGINO, Y., SHINODA, T., TATARAZAKO, N., MIYAGAWA, S., SHAW, J.R., IGUCHI, T. Methyl farnesoate synthesis is necessary for the environmental sex determination in the water flea *Daphnia pulex*. **Journal of Insect Physiology**, Vol. 80, 22–30p. 2015.

USEPA - Environmental Protection Agency. **Toxicological Review of Hexavalent Chromium**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1998.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. São Paulo, 1981.

WHO (World Health Organization). **Chromium**. Environmental Health Criteria. 61 p. Geneva, Switzerland. 1988.

WIKIWAND. *Daphnia magna*. Disponível em: http://www.wikiwand.com/en/Daphnia_magna. Acesso em: 14/04/2018.

XIONG, C. Adsorption of Cadmium (II) by Chitin. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 32, n. 4, p 429-435. 2010.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7(2), 263–272. 2003.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers. 327p. 1992.

ZAGATTO, P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2008.

APÊNDICE A – Resultados das concentrações de Cromo VI dos ensaios de adsorção

Tabela 1 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 12/05/2017

1º Ensaio de Adsorção – 12/05/2017 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 28,5 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Chironomus xanthus</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	$C_{\text{efluente}}^*/C_{\text{afluyente}}^{**}$
10,20	30	0,394	0,039
	60	0,568	0,056
	90	0,946	0,093
	120	3,181	0,312
	150	1,414	0,139
	180	2,130	0,209
	210	2,635	0,258

* C_{efluente} – Concentração de cromo VI da solução efluente a CALF; ** $C_{\text{afluyente}}$ – Concentração de cromo VI da solução afluyente a CALF

Tabela 2 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 31/05/2017

2º Ensaio de Adsorção – 31/05/2017 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Chironomus xanthus</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	$C_{\text{efluente}}/C_{\text{afluyente}}$
3,91	30	0,307	0,078
	60	0,547	0,140
	90	0,759	0,194
	120	1,108	0,283
	150	0,947	0,242
	180	1,247	0,319
	210	1,340	0,342

Tabela 3 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 22/06/2017

3º Ensaio de Adsorção – 22/06/2017 – Concentração teórica afluente de $K_2Cr_2O_7 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Chironomus xanthus</i>			
Concentração Cr VI afluente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	Cefluente/Cafluente
16,27	60	1,405	0,086
	120	2,009	0,123
	180	2,503	0,154
	210	3,103	0,191
	240	2,778	0,171

Tabela 4 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 06/07/2017

4º Ensaio de Adsorção – 06/07/2017 – Concentração teórica afluente de $K_2Cr_2O_7 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Allonais inaequalis</i>			
Concentração Cr VI afluente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	Cefluente/Cafluente
9,77	30	2,01	0,206
	60	2,19	0,224
	90	2,81	0,288
	120	3,9	0,399
	150	4,66	0,477
	180	5,28	0,540

Tabela 5 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 21/07/2017

5º Ensaio de Adsorção – 21/07/2017 – Concentração teórica afluente de $K_2Cr_2O_7 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Daphnia magna</i>			
Concentração Cr VI afluente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	Cefluente/Cafluente
1,95	30	<LD*	-
	60		
	90		
	120		
	150		
	180		
	210		

*LD – Limite de detecção do Espectrofotômetro de Absorção Atômica ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 6 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 24/01/2018

6º Ensaio de Adsorção – 24/01/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Daphnia magna</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
1,79	30	< LD*	-
	60		
	90		
	120		
	150		
	180		
	210		

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 7 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 01/02/2018

7º Ensaio de Adsorção – 01/02/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Allonais inaequalis</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
3,51	30	<LD*	-
	60		
	90		
	120	0,058	0,017
	150	0,074	0,021
	180	0,215	0,061
	210	0,130	0,037

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 8 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 20/02/2018

8º Ensaio de Adsorção – 20/02/2018 – Concentração teórica afluente de $K_2Cr_2O_7 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Daphnia magna</i>			
Concentração Cr VI afluente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{efluente} /C _{afluente}
1,68	30	<LD*	-
	60		
	90	0,030	0,018
	120	0,112	0,067
	150	0,036	0,021
	180	0,097	0,058

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 9 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 01/02/2018

9º Ensaio de Adsorção – 01/03/2018 – Concentração teórica afluente de $K_2Cr_2O_7 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Allonais inaequalis</i>			
Concentração Cr VI afluente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{efluente} /C _{afluente}
3,27	30	<LD*	-
	60		
	90		
	120		
	150	0,009	0,003
	180	0,041	0,013
	210	0,112	0,034
	225	0,152	0,046

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 10 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 13/03/2018

10º Ensaio de Adsorção – 13/03/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Daphnia magna</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
0,69	30	< LD*	-
	60		
	90		
	120		
	150		
	180		
	210		

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 11 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 03/04/2018

11º Ensaio de Adsorção – 03/04/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Daphnia magna</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
0,32	30	< LD*	-
	60		
	90		
	120		
	150		
	180		
	210		

*LD – Limite de detecção ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabela 12 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 19/04/2018

12º Ensaio de Adsorção – 19/04/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Chironomus xanthus</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
7,27	30	0,285	0,039
	60	0,478	0,066
	90	1,084	0,149
	120	1,324	0,182
	150	2,086	0,287
	180	2,476	0,341
	210	3,052	0,420

Tabela 13 - Resultados das análises de concentração do metal Cr VI do dia 27/04/2018

13º Ensaio de Adsorção – 27/04/2018 – Concentração teórica afluyente de $K_2Cr_2O_7 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ Organismo-teste: <i>Chironomus xanthus</i>			
Concentração Cr VI afluyente (mg L^{-1})	Tempo (min)	Concentração Cr VI (mg L^{-1})	C _{effluente} /C _{afluyente}
3,08	30	0,074	0,024
	60	0,041	0,013
	90	0,049	0,016
	120	0,115	0,037
	150	0,294	0,095
	180	0,369	0,120
	210	0,638	0,207

Tabela 14 - Resultados da extração das P-QTS

Identificação da amostra	Massa do adsorvente (g)	Concentração de Cr (VI) (mg.L⁻¹)	Quantidade de Cr (VI) adsorvida por massa de adsorvato (mg/g)
12/05-1° Teste - 28,5 mg/L	71,35	40,36	5,66
31/05-2° Teste - 10 mg/L	67,54	21,51	3,18
22/06 - 3° Teste - 20 mg/L	68,36	35,49	5,19
29/06 - 4° Teste - 10 mg/L	70,15	30,51	4,35
21/07 - 5° Teste - 5 mg/L	69,26	30,03	4,33
24/01 - 6° Teste - 5 mg/L	63,36	26,45	4,17
01/02 - 7° Teste - 10 mg/L	66,85	46,18	6,91
20/02 - 8° Teste - 5 mg/L	72,19	22,28	3,09
01/03 - 9° Teste - 10 mg/L	66,85	54,68	8,18
13/03 - 10° Teste - 2 mg/L	73,44	8,78	1,19
03/04 - 11° Teste - 1 mg/L	69,32	2,93	0,42
19/04 - 12° Teste - 25 mg/L	76,60	59,25	7,73
27/04 - 13° Teste - 10 mg/L	70,03	34,83	4,97

APÊNDICE B – Resultados dos ensaios ecotoxicológicos e parâmetros físicos e químicos

Tabela 15 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 16/05/2017

16/05/2017 - 1º Ensaio de Adsorção — C _t 28,5 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	7	39	6	0	-
Controle 2	7	30		1	16,67
Controle 3	7	30		0	-
30 min	7	30		0	-
60 min	7	46		0	-
90 min	7,5	45		0	-
120 min	7	44		0	-
150 min	7	42		0	-
180 min	7	45		1	16,67

*% mort – porcentagem de mortalidade dos organismos.

Tabela 16 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 25/05/2017

25/05/2017 - 2º Ensaio de Adsorção — C _t 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort.
Controle	7	30	6	0	-
Branco	7	28		1	16,67
Afluente 1	6,5	15		2	33,33
Afluente 2	7	14		0	-
30 min	7	26		0	-
60 min	7	24		0	-
90 min	7	31		0	-
120 min	7	26		0	-
150 min	7	30		0	-
180 min	7	26		0	-
210 min	7	29		0	-
240 min	7	30		0	-
270 min	7	26		0	-
300 min	7	30		0	-

Tabela 17 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 26/06/2017-

26/06/2017 - 3º Ensaio de Adsorção — C _i 20 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (μS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	7	-	6	0	-
Afluente	7				
60 min 1	6,5				
60 min 2	6				
120 min 1	6,5				
120 min 2	6			2	33,33
180 min 1	6				
180 min 2	6			0	-
240 min 1	6				
240 min 2	6			1	16,67

Tabela 18 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 06/07/2017

06/07/2017 - 4º Ensaio de Adsorção — C _i 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Allonais inaequalis</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	-	-	6	0	-
Afluente 1	7	23		6	100
Afluente 2					
30 min	7,5	22		0	-
60 min	7	21		1	16,67
90 min	7	32		0	-
120 min	7	28			
150 min	7	30		2	33,33
180 min	7	24			
210 min	7	26		1	16,67

Tabela 19 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 21/07/2017

21/07/2017 - 5º Ensaio de Adsorção — C _t 5 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	7	23	10	1	10
Afluentes 1	7	26		10	100
Afluentes 2					
30 min	7	30			
60 min	7,5	22		0	-
90 min	8	39			
120 min	8	41		1	10
150 min	8	26		0	-
180 min	8	21			
210 min	8	26			

Tabela 20 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 24/01/2018

24/01/2018 - 6º Ensaio de Adsorção — C _t 5 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	7	23	8	0	-
Afluentes 1	5,7	10		8	100
Afluentes 2					
30 min	7,35	12		8	100
60 min	6,54	27		1	12,5
90 min	6,5	11		3	37,5
120 min	6,47	11		1	10
150 min	6,35	11		8	100
180 min	6,27	11			
210 min	6,17	11			

Tabela 21 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 01/02/2018

01/02/2018 - 7º Ensaio de Adsorção — C _i 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Allonais inaequalis</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	-	-	6	0	-
Afluente	7	23		6	100
30 min	7	22		0	-
60 min	7	23			
90 min	7	23			
120 min	7	23		1	16,67
150 min	7	23			
180 min	7	23			
210 min	7	23		0	-

Tabela 22 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 20/02/2018

20/02/2018 - 8º Ensaio de Adsorção — C _i 5 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle	8	350	8	0	-
Afluente	4,3	11		8	100
30 min	-	-			
60 min	7,85	19			
90 min	-	-			
120 min	7,41	17			
150 min	-	-			
180 min	7	16			
210 min	-	-			

Tabela 23 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 01/03/2018

01/03/2018 - 9º Ensaio de Adsorção — C_t 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Allonais inaequalis</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	7,35	29	6	0	-
Controle 2	-	19		2	33,33
Afluente 1	6,5	23		6	100
Afluente 2	-	23			100
60 min 1	7,04	24		0	-
60 min 2	-	26			
120 min 1	6,97	31			
120 min 2	-	26		1	16,67
180 min 1	7,03	30			
180 min 2	-	36		0	-
225 min 1	-	30			
225 min 2	-	33			

Tabela 24 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 13/03/2018

13/03/2018 - 10º Ensaio de Adsorção — C_t 2 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	7,9	470	8	0	-
Controle 2	-	540			
Afluente 1	6,53	80		8	100
Afluente 2	6,31	80			
60 min 1	7,62	92		6	75
60 min 2	7,6	92			
120 min 1	7,51	98		0	-
120 min 2	7,43	104			
180 min 1	7,51	107		8	100
180 min 2	7,35	104			

Tabela 25 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 03/04/2018

03/04/2018 - 11° Ensaio de Adsorção — C _i 1 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (μS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	7,76	550	8	0	-
Controle 2	7,76	490			
Afluente 1	6,55	14		8	100
Afluente 2	6,29	12			
60 min 1	7,41	19		0	-
60 min 2	7,38	20			
120 min 1	7,51	12		1	12,5
120 min 2	7,5	12		5	62,5
180 min 1	6,88	16		1	12,5
180 min 2	6,99	16		0	-

Tabela 26 - Resultados do ensaio ecotoxicológico agudo do dia 19/04/2018

19/04/2018 - 12° Ensaio de Adsorção — C _i 25 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (μS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	6,59	23	6	0	-
Controle 2	6,58	23			
Afluente 1	6,1	47		5	83,33
Afluente 2	6,1	43		3	50
60 min 1	7,16	51			
60 min 2	7,19	53		0	-
120 min 1	7,12	45			
120 min 2	7,13	43			
180 min 1	6,94	43		1	16,67
180 min 2	6,95	44		0	-

Tabela 27 - Resultados do ensaio ecotoxicológico crônico do dia 27/04/2018

27/04/2018 - 13º Ensaio de Adsorção — C _i 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>					
Descrição da amostra	Parâmetros Físicos e Químicos		Resultados Toxicidade		
	pH	C.E (µS/cm)	Quantidade de organismos	Mortalidade	% mort*.
Controle 1	7,35	23	6	2	33,33
Controle 2	7,1	19		0	-
Afluente 1	6,63	42		6	100
Afluente 2	6,62	46		3	50
60 min 1	7,2	43		0	-
60 min 2	7,23	49		4	66,67
120 min 1	7,24	51		6	100
120 min 2	7,24	43			
180 min 1	7,24	40			
180 min 2	7,24	43			

Tabela 28 - Resultados do ensaio ecotoxicológico crônico (comprimento das larvas) do dia 27/04/2018

27/04/2018 - 13º Ensaio de Adsorção — C _i 10 mg L ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ Organismo teste: <i>Chironomus xanthus</i>							
Descrição da amostra	Comprimento das larvas (mm)						Média (mm)
	1º larva	2º larva	3º larva	4º larva	5º larva	6º larva	
Controle 1	11,10	11,06	11,01	11,32	-		11,12
Controle 2	11,54	12,14	12,10	6,00	12,10	11,14	10,84
Afluente 1	-						-
Afluente 2	-						-
60 min 1	12,08	12,03	6,09	-			10,07
60 min 2	8,00	9,27	10,57	9,08	9,18	7,88	9,00
120 min 1	10,97	11,69	10,99	11,29	12,08	10,94	11,33
120 min 2	11,35	5,33	-				8,34
180 min 1	4,10	5,09	-				4,59
180 min 2	-						-