



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

AMANDA NASCIMENTO DE BARROS

**REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DE SISTEMA
ANAERÓBIO E MICROAERÓBIO**

FORTALEZA

2016

AMANDA NASCIMENTO DE BARROS

REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DE SISTEMA
ANAERÓBIO E MICROAERÓBIO

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- B273r Barros, Amanda Nascimento de.
Remoção de cor em efluente sintético através de sistema anaeróbio e microaeróbio / Amanda Nascimento de Barros. – 2016.
70 f. : il.; color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.
Coorientação: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.
1. Esgotos - Digestão anaeróbia. 2. Reator UASB. I. Título.

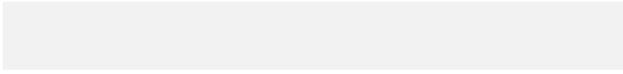
AMANDA NASCIMENTO DE BARROS

REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DE SISTEMA
ANAERÓBIO E MICROAERÓBIO

Monografia apresentada à Coordenação
do curso de Engenharia Ambiental da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para obtenção do grau
de Engenheira Ambiental.

Aprovado em: 15/02/2016

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva (Co-orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)


Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof(a). Dr(a). Ana Bárbara de Araújo Nunes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, por todo amor e misericórdia durante todo esse período, por toda força que Ele me deu diante das dificuldades e por todas as bênção derramadas.

Aos meus pais Cristina e Ademir por todo o esforço para me proporcionar uma boa educação, por ser exemplo de superação e caráter, por toda paciência e ajuda nos desafios.

A minha irmã Yasmin pelas orações, carinho e paciência nas horas mais difíceis.

A toda minha família pelo apoio e incentivo.

Ao Nilton por toda paciência, apoio, amizade e alegria.

Aos meus amigos de grupo de oração.

Às minhas amigas Claudia, Fernanda, Giovanna, Ivna, Bebel e Thais

Ao Prof. Dr. André Bezerra dos Santos por todo conhecimento partilhado, confiança, apoio e orientação.

Ao Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva por toda ajuda nos experimentos, por todo conhecimento partilhado, pela confiança, apoio e orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino por tudo que me ensinou no laboratório, por todo conhecimento partilhado, pela paciência e confiança.

Aos colegas do curso de Engenharia Ambiental pelos bons momentos partilhados e toda dificuldade superada.

Aos companheiros do LABOSAN por toda ajuda, conhecimento e alegria.

Às amigas de pesquisa Victória, Yanne e Yasmin por todo apoio e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pelo conhecimento transmitido.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente na minha caminhada.

“Nada te perturbe, nada te
amedronte. Tudo passa, a
paciência tudo alcança. A quem
tem Deus nada falta. Só Deus
basta!”

Santa Tereza D'Ávila

RESUMO

O descarte de efluentes coloridos representa um sério problema ambiental e de saúde pública, pois, além de afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases nos corpos hídricos, muitos corantes e seus subprodutos são tóxicos e carcinogênicos. Este trabalho objetivou avaliar e comparar a remoção do corante azo RR2 e de suas aminas aromáticas em biorreator sob condições anaeróbias e microaeróbias. O experimento foi realizado em um reator anaeróbio UASB com volume útil de 3,5 L e operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24h com efluente sintético contendo 50 mg/L do corante RR2. Após adição da microaeração, o reator foi suplementado com mediador redox AQDS na concentração de 25 μ M. Em condições anaeróbias a eficiência de remoção do corante RR2 foi de 51% e 89% da DQO afluente foi removida. Entretanto, sob condições microaeróbias, as eficiências médias mantiveram-se iguais às da etapa anterior. Com adição do AQDS, a eficiência de remoção de cor foi, em média, 82%, e de DQO, 90%. Assim como na ausência de AQDS, a adição da microaeração não provocou alterações significativas nas eficiências de remoção de cor e DQO. Portanto, para as condições aplicadas neste experimento, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração do reator UASB quanto ao desempenho na descoloração ou na mineralização dos subprodutos (aminas aromáticas) do efluente sintético utilizado no presente estudo.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento anaeróbio, sistema microaeróbio, AQDS, mineralização de aminas aromáticas.

ABSTRACT

The discharge of colorful effluents represents a serious environmental and public health problem, because, apart from affecting the water body's aesthetic and transparency, as well as gas solubility, many dyes and their by-products are toxic and carcinogenic. The aim of this work was to assess and compare the colour removal of the azo dye RR2 and its aromatic amines in a bioreactor under anaerobic and microaerophilic conditions. The experiment was carried out in a UASB reactor with 3.5 L of useful volume and hydraulic retention time (HRT) of 24h with synthetic effluent containing 50 mg/L of the dye RR2. After that the reactor was microaerated and then supplemented with redox mediator (AQDS) in a concentration of 25 μ M. In aerobic conditions, the colour and COD removal efficiencies were 51% and 89%, respectively. However, under microaerophilic conditions the average efficiencies were close to the values found in the last stage. The addition of AQDS increased the colour removal efficiency to 82%, keeping the COD efficiency close to 90%. As well as in the absence of AQDS, the addition of microaeration did not cause significant changes in either colour or COD removal efficiencies. So, to the conditions applied, it was not possible to observe the effect of microaeration in the UASB reactor neither in terms of performance in discoloration nor for by-products (aromatic amines) mineralization of the synthetic effluent used in the study.

KEYWORDS: anaerobic treatment, microaerophilic system, AQDS, aromatic amines mineralization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Exemplo de cromóforo e auxocromo.....	16
Figura 3.2 – Etapas comuns do processo têxtil e seus respectivos poluentes.	19
Figura 3.3 – Processo de redução metabólica de corantes azo aromáticos via ação enzimática (azoreductase).....	22
Figura 3.4 – Sequência da digestão anaeróbia.....	27
Figura 3.5 – Processo de redução metabólica de corantes azo aromáticos.	29
Figura 3.6 – Redução anaeróbia de corante azo.	29
Figura 3.7 – Redução anaeróbia de corante azo na presença de AQDS.....	31
Figura 4.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.	35
Figura 4.2 – Reator UASB utilizado no experimento.	35
Figura 4.3 – Lodo de inóculo.....	37
Figura 4.4 – Estrutura química do corante monoazo Reactive Red (RR2).	39
Figura 4.5 – Estrutura química do mediador redox AQDS.	39
Figura 4.6 – Localização das torneiras de descarte para experimento em batelada.	40
Figura 5.1 – Desempenho do reator UASB durante o período de aclimação (Fase I).	44
Figura 5.2 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases II e III.....	45
Figura 5.3 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante as Fases II e III.	46
Figura 5.4 – Mecanismo de degradação do corante Reactive Red 2 durante tratamento com pó de ferro e fotoxidação.	50
Figura 5.5 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases IV e V.	52
Figura 5.6 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante as Fases IV e V.	53
Figura 5.7 – Aspecto do efluente obtido em cada fase do experimento.....	54
Figura 5.8 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante os experimentos em batelada em condições anaeróbias.....	56
Figura 5.9 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante os experimentos em batelada em condições microaeróbias.	57
Figura 5.10 – Eficiências de remoção de cor do corante RR2 obtidas nos experimentos em batelada em condições anaeróbia e microaeróbia.....	58
Figura 5.11 – Desempenho do reator UASB em termos de remoção de DQO durante as Fases II a IV.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Regiões do espectro eletromagnético e relação entre comprimento de onda e cor.	17
Tabela 3.2 – Características do efluente têxtil por etapa do processo produtivo.	20
Tabela 3.3 – Vantagens e desvantagens de processos não biológicos de remoção de cor.	25
Tabela 4.1 – Dimensões do Reator UASB utilizado no experimento.	36
Tabela 4.2 – Solução de macronutriente (10 ml de solução/L de alimentação).....	38
Tabela 4.3 – Solução de micronutriente – elementos traços (1 ml de solução/L de alimentação).....	38
Tabela 4.4 – Informações técnicas do corante Reactive Red 2 e AQDS.....	39
Tabela 4.5 – Parâmetros operacionais do reator.....	40
Tabela 5.1 – Resultado operacional reator período de aclimação (fase I).....	43
Tabela 5.2 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases II e III.	45
Tabela 5.3 – Principais regiões de absorção no UV-visível para algumas aminas aromáticas.	48
Tabela 5.4 – Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.	51
Tabela 5.5 – Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.	59
Tabela 5.6 – Desempenho do reator UASB em termos de remoção de DQO durante as Fases I a V.	61
Tabela 5.7 – Composição do biogás gerado no reator UASB.	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVO.....	13
2.1.	Objetivo Geral.....	13
2.2.	Objetivos Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1.	Corantes	14
3.1.1.	História	14
3.1.2.	Classificação.....	15
3.1.3.	Medição da cor	17
3.2.	Indústria Têxtil.....	18
3.3.	Características dos Efluentes Têxteis.....	19
3.4.	Problemática dos Efluentes Têxteis	20
3.5.	Remoção de Cor de Efluentes Têxteis	22
3.5.1.	Métodos biológicos	23
3.5.2.	Métodos não biológicos	24
3.6.	Tratamento de Efluentes em Reatores Anaeróbios e Microaeróbios	26
3.7.	Fundamentos da Redução de Corante Azo em Condições Anaeróbias	29
3.7.1.	Redução do corante	29
3.7.2.	Atuação do AQDS.....	30
3.7.3.	Fatores intervenientes na degradação do corante	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1.	Reator.....	35
4.1.1.	Sistemas de microaeração	37
4.2.	Lodo de Inóculo	37
4.3.	Afluente Sintético	37
4.4.	Procedimento Experimental.....	39
4.5.	Análises Químicas	41
4.6.	Métodos Estatísticos	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1.	Avaliação da Remoção de Corante sob Condições Anaeróbias e Microaeróbias	43

5.2. Avaliação da remoção de corante sob condições anaeróbias e microaeróbias na presença de AQDS.....	51
5.3. Avaliação da Remoção de Corante sob condições Anaeróbias e Microaeróbias na Presença de AQDS Através de Reator Operado em Batelada	54
5.4. Remoção de DQO e Estabilidade Operacional dos Sistemas Anaeróbios e Microaeróbios	59
6 CONCLUSÃO.....	64
7 RECOMENDAÇÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos segmentos de maior representatividade dentro da indústria, tendo um papel de destaque na economia dos países desenvolvidos, funcionando como um “carro-chefe” em muitos dos países em desenvolvimento (VIANA, 2005). No ano de 2013, foi responsável por 2,5% das exportações mundiais, o que corresponde a um montante de US\$ 306 bilhões (WTO, 2014).

No Brasil, o setor tem desempenhado uma função de grande relevância no processo de desenvolvimento ao longo dos anos, com destaque para região Nordeste, que tem atraído muitas empresas devido à política de incentivos fiscais, em especial o estado do Ceará (VIANA, 2005). Apesar da grande contribuição para economia do país, após a crise econômica mundial de 2008, o setor brasileiro apresentou pequeno crescimento.

Mesmo assim, a demanda por produtos têxteis é alta, gerando grande quantidade de águas residuárias com elevado teor de corantes, matéria orgânica, produtos químicos etc., os quais representam um risco quando lançados em corpos hídricos.

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa (AKSU, 2005).

É estimado que 10^9 kg de corantes sejam anualmente produzidos no mundo, dos quais 70% pertencem à classe dos corantes azo (-N=N-) (ZOLLINGER, 1987 *apud* DOS SANTOS, 2005; SYNTHETIC DYES, 2016). Entre todas as classes de corantes químicos, os corantes azo são moléculas solúveis em água, os quais podem conter um ou mais grupos iônicos, sendo os mais comumente empregados o ácido sulfônico e/ou grupo amina. Eles são considerados recalcitrantes e não biodegradáveis (MOHAN *et al.*, 2008 *apud* ERDEN *et al.*, 2011; AKAR *et al.*, 2009).

Uma grande proporção dos corantes é perdida durante os processos industriais e entra no meio ambiente a partir das águas residuárias. Os efluentes contaminados com corantes são considerados altamente tóxicos para a biota aquática e afetam os processos de simbiose, causando alteração no equilíbrio natural do meio já que reduzem a fotossíntese e a produção primária por reduzirem a transparência da água (AKSU e TEZER, 2005 *apud* ERDEN *et al.*, 2011).

Dentre os diferentes métodos de descoloração de efluentes contendo corantes, o tratamento biológico tem merecido bastante destaque por ser economicamente atraente.

Entretanto, a remoção de cor de corantes por bactérias aeróbias é normalmente baixa. Por exemplo, no sistema de lodo ativado a remoção está associada principalmente à adsorção do corante no lodo. Por outro lado, sob condições anaeróbias, uma descoloração efetiva dos corantes pode ser alcançada (FIRMINO, 2009). Contudo, para alguns corantes mais recalcitrantes, baixa remoção de cor pode ser verificada, possivelmente por problemas de transferência de elétrons do doador ao receptor de elétrons corante (FIRMINO, 2009).

Estudos demonstram que a aplicação de compostos a base de quinonas como o AQS ou AQDS, vitaminas como a riboflavina, ou mesmo extrato de leveduras, podem aumentar as eficiências de remoção de cor por facilitarem a referida taxa de transferência de elétrons. Tais substâncias são conhecidas como mediador redox (DOS SANTOS, 2005a).

A redução dos corantes azo geralmente requer condições anaeróbias, enquanto a remoção e/ou biodegradação das aminas aromáticas ocorre quase que exclusivamente em processos aeróbios. Portanto, um processo em que são combinadas as condições aeróbias e anaeróbias (processo microaeróbio) seria mais adequado para remoção de tais corantes de águas residuárias (VAN DER ZEE, 2005). A adição de baixas concentrações de oxigênio pode favorecer a degradação inicial dos compostos aromáticos, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos podem utilizar oxigênio para introduzir grupos hidroxila no anel aromático como nas rotas aeróbias clássicas, facilitando posteriormente sua clivagem por meio de rotas metabólicas anaeróbias (FUCHS, 2008).

Adicionalmente, até onde se conhece, nenhum trabalho atentou para o emprego conjunto de mediadores redox e tratamento microaeróbio, visando assim à obtenção de elevadas taxas de remoção de cor de corante azo, a subsequente geração das aminas aromáticas e a remoção destas em condições microaeróbias.

2 OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Avaliar e comparar a remoção do corante azo RR2 e de suas aminas aromáticas em biorreator sob condições anaeróbias e microaeróbias

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Comparar a eficiência da remoção de cor do corante RR2 em reator anaeróbio e microaeróbio, suplementados ou não com mediadores redox.
- ✓ Avaliar a estabilidade operacional do reator em condições anaeróbias e microaeróbia no tratamento do efluente sintético.
- ✓ Comparar o comportamento do reator sob condição anaeróbia e microaeróbia através de experimento em batelada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corantes

3.1.1. História

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2016), o homem utiliza as cores a mais de 20 mil anos e o primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro de Fumo (Carbon Black). Ainda segundo a ABIQUIM (2016), por volta de 3.000 A.C., foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio.

Entretanto, acredita-se que o tingimento de tecidos surgiu na Índia, passando para a Pérsia, a Fenícia e o Egito, onde foram encontrados tecidos tingidos em tumbas do século XXV A.C. Corantes vermelhos, brancos, verdes, azuis, amarelos e pretos tingiam vidros produzidos pelos assírios sete séculos antes de Cristo (MENDA, 2011).

Três corantes orgânicos de origem vegetal e animal tiveram grande importância desde a antiguidade: o índigo, a púrpura e a alizarina (MENDA, 2011). O índigo natural, ou corante azul, era obtido a partir do suco da planta indigófera *Isatis tinctoria*. O corante púrpura era produzido na Fenícia, hoje região do Líbano, a partir do esmagamento de moluscos marinhos dos gêneros *murex brandaris* e *purpura*. A alizarina é o pigmento vermelho da raiz da garança ou "ruiva" (em árabe alizari). No Brasil, a extração do pau-brasil, corante avermelhado utilizado para tingimento de tecidos, teve início no ano de 1500 e continuou até final do século XIX (ARRUDA, 2008 *apud* COSTA, 2010).

A indústria de corantes sofreu mudanças radicais no século XIX, quando a revolução industrial começou a mudar a sociedade. Tendo em vista que a indústria de corantes está diretamente relacionada ao crescimento da indústria têxtil, com o aumento da demanda no setor têxtil, os corantes naturais já não eram suficientes (MENDA, 2011; HUNGER, 2003; BROADBENT, 2001).

Em 1856, o inglês William Perkin sintetizou o primeiro corante orgânico. A descoberta ocorreu enquanto tentava preparar o medicamento quinino anti-malária através da reação da anilina com uma solução ácida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). A partir da mistura, isolou um composto roxo e solúvel em água que tingia tanto a lã quanto a seda, sem precisar de mordente. Perkin não só sintetizou o primeiro corante, depois chamado de

mauveína, como fundou a indústria química moderna (BROADBENT, 2001; COSTA, 2010; MENDA, 2011).

No final do século XIX os tintureiros tinham cerca de duas mil cores sintéticas à disposição; a indústria dos corantes químicos já substituíra o empreendimento milenar de extração de corantes de fontes naturais (MENDA, 2011). Com poucas exceções, a maioria dos corantes utilizados atualmente foram descobertos no século XIX (HUNGER, 2003).

Com a intensa inovação tecnológica ao redor de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial (GUARATINI E ZANONI, 2000). A descoberta dos corantes reativos em 1954 e o início do seu uso comercial em 1956 possibilitaram maior avanço no tingimento do algodão. Nas duas décadas seguintes houve intensas pesquisas na área e continua até hoje (HUNGER, 2003).

Já no início da década de 70, com a crise do petróleo que resultou no aumento dos preços da matéria-prima do corante, houve uma busca pela melhoria da eficiência dos corantes, levando a substituição de cromóforos mais fracos, como antraquinona, por cromóforos mais fortes, como os heterocíclicos azo e benzofurano (HUNGER, 2003).

Hoje a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos (GUARATINI E ZANONI, 2000). Estima-se que a produção mundial de corantes e pigmentos seja em torno de 800.000 ton./ano, sendo 26.500 ton./ano consumidos no Brasil (COSTA, 2010; GUARATINI E ZANONI, 2000).

3.1.2. Classificação

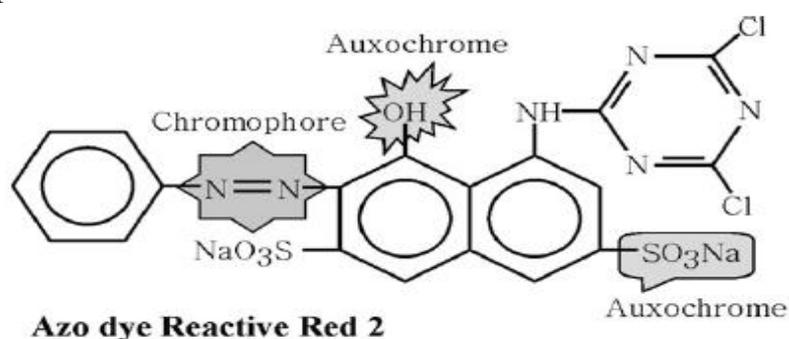
Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo seu uso e método de aplicação (HUNGER, 2003). O Índice de Cor (Color Index), publicado em 1924, em volume único, pela associação denominada *Society of Dyers and Colourists*, é o maior catálogo de corantes e pigmentos, tornando-se uma referência em vários países (COSTA, 2010).

No documento citado, os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química e uso em 30 e 19 subgrupos, respectivamente (BROADBENT, 2001). Entretanto, um problema dessa classificação é que corantes com a mesma classificação no CI, mas com diferentes fornecedores, podem possuir propriedades de tingimento bem diferentes (BROADBENT, 2001).

Isso é devido aos diversos produtos conterem quantidades diferentes de coloração predominante, de outros componentes químicos e de auxiliares químicos. Portanto, os corantes podem ter diferentes propriedades de tingimento visto que podem ser constituídos por mais de 500 intermediários e por até 12 conversões químicas importantes (COSTA, 2010).

Existe uma relação entre a estrutura química dos corantes e sua cor (COSTA, 2010). Eles são formados por um grupo de átomos responsáveis pela cor, cromóforos, assim como um grupo doador ou removedor de elétrons, auxocromos, que são responsáveis pela intensidade da cor (DOS SANTOS *et al.*, 2007b), **Figura 3.1**.

Figura 3.1 – Exemplo de cromóforo e auxocromo.



Fonte: Dos Santos (2007).

Os cromóforos mais importantes são os azo (-N=N-), carbonila (-C=O), metino (-CH=), nitro (-NO₂) e grupo quinoide. Já entre os auxocromos, os mais importantes são aminas (-NH₃), carboxila (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxila (-OH) (DOS SANTOS, 2007b). Os corantes azo correspondem a maior classe, seguido pelos antraquinônicos. Além dessas duas importantes classes, podem ser citadas as classes dos corantes índigo, tiazina, ftalocianinos (contém metais), nitro e nitroso (COSTA, 2010).

Os corantes azo representam a maior fração de corantes, 60% a 70% de todo o montante produzido (CARLIELL *et al.*, 1995). Eles não ocorrem livremente na natureza, sendo produzidos em escala industrial através de uma sequência de reações em dois estágios, diazotização (Christie, 2001 *apud* SILVA, 2011). Os grupos azo são ligados principalmente a anéis de benzeno e naftaleno, e são descritos como corantes azo mono, di, tri etc., de acordo com o número de ligações azo (SILVA, 2011).

Em relação ao uso e aplicação, estes podem pertencer à classe dos corantes ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersivos, aniônicos, catiônicos, à cuba, solúveis, entre outros (COSTA, 2010). Os corantes ácidos são compostos aniônicos aplicados em lã, seda, nylon e

acrílico modificado. Já os corantes diretos tem mais afinidade pela celulose e são solúveis em água. Enquanto, os dispersivos são quase insolúveis em água e são aplicados em materiais hidrofóbicos por dispersão aquosa. Os corantes reativos são solúveis em água e formam uma ligação covalente com a fibra, esta geralmente o algodão (HUNGER, 2003).

As características distintas de cada classe facilita a escolha do corante mais adequado para cada indústria. A estrutura química desses compostos também auxilia na determinação dos seus efeitos tóxicos e carcinogênicos, assim como a sua resistência à degradação (COSTA, 2010).

Segundo Zanoni e Carneiro (2001), as diferentes estruturas e propriedades físico-químicas dos corantes exigem também uso de diferentes processos e substâncias para fixação de cor, o que torna o efluente têxtil, por exemplo, uma matriz colorida e altamente complexa.

3.1.3. Medição da cor

O espectro eletromagnético pode ser dividido em três regiões: ultravioleta, luz visível e infravermelho. Apesar de a luz visível ser considerada entre os comprimentos de onda 350 e 780 nm, o olho humano, geralmente, só consegue detectar entre 380 e 720 nm, **Tabela 3.1** (Christie, 2001 apud DOS SANTOS *et al.*, 2007b).

Tabela 3.1 – Regiões do espectro eletromagnético e relação entre comprimento de onda e cor.

Região Eletromagnética	Comprimento de Onda	Percepção de cor
Luz visível	350-400	Não perceptível
	400-435	Violeta
	435-480	Azul
	480-490	Azul esverdeado
	490-500	Verde azulado
	500-560	Verde
	560-580	Verde amarelado
	580-595	Amarelo
	595-605	Laranja
	605-750	Vermelho
	750-780	Não perceptível

Fonte: SILVA (2011).

A coloração na água pode ser devido aos fenômenos naturais, como a presença de substâncias húmicas, íons metálicos naturais e plâncton; ou a cor pode ser resultado de fenômenos artificiais, por exemplo descarga de efluentes com corantes e pigmentos (DOS SANTOS *et al.*, 2007b). A medição da cor é um parâmetro de qualidade de água para

abastecimento, sendo possível medir em termo de cor verdadeira e cor aparente, causada principalmente por sólidos dissolvidos e suspensos, respectivamente.

Existem cinco métodos para determinação de cor em amostras segundo o *APHA Standard Methods*: comparação visual, espectrofotometria, tristímulus, ADMI (*American Dye Manufacturer Institute*) método tristímulus e método alternativo ADMI (HAO *et al.*, 2000). Entretanto, os métodos mais comuns são os dois primeiros, apesar de haver uma grande variedade de métodos para classificar águas residuárias com cor (DOS SANTOS *et al.*, 2007b).

Na comparação visual, a cor da amostra é quantificada comparando-a com uma solução padrão, geralmente solução de platino-cobalto; ou discos de cor calibrados com solução padrão. Esse método é aplicável para estações de tratamento de água, principalmente pela sua simplicidade, mas é inadequado para quantificar efluentes altamente coloridos (SILVA, 2011; DOS SANTOS *et al.*, 2007b; HAO *et al.*, 2000).

Já o método espectrofotométrico é mais indicado para efluentes com elevada concentração de cor, em que se determinam as características da cor, como tonalidade, comprimento de onda dominante, luminescência (grau de brilho) e pureza (grau de saturação) (SILVA, 2011; HAO *et al.*, 2000).

3.2. Indústria Têxtil

A indústria têxtil engloba desde o processo de fiação, passando pelo beneficiamento, tecelagem/malharia, enobrecimento, até a confecção.

Atualmente, o Brasil é quinto maior produtor têxtil do mundo, destacando-se o estado de São Paulo, maior produtor têxtil do país. O Ceará é principal produtor do Nordeste. O setor têxtil do Ceará se encontra na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), formado principalmente por empresas de médio e grande porte. Predomina na região a produção de fios, tecidos e malhas de fibras naturais, com destaque para o algodão (VIANA; ROCHA; NUNES, 2008).

Segundo informações disponíveis no site da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção (ABIT), no ano de 2014, a cadeia têxtil foi responsável por 5,6% do valor total da produção da indústria brasileira de transformação. Além do grande impacto na economia, o setor causa elevado impacto social, haja vista que gera muitos empregos, cerca de 1,6 milhão de postos de trabalho em 2014 (16,9% do total de trabalhadores na produção industrial de 2014).

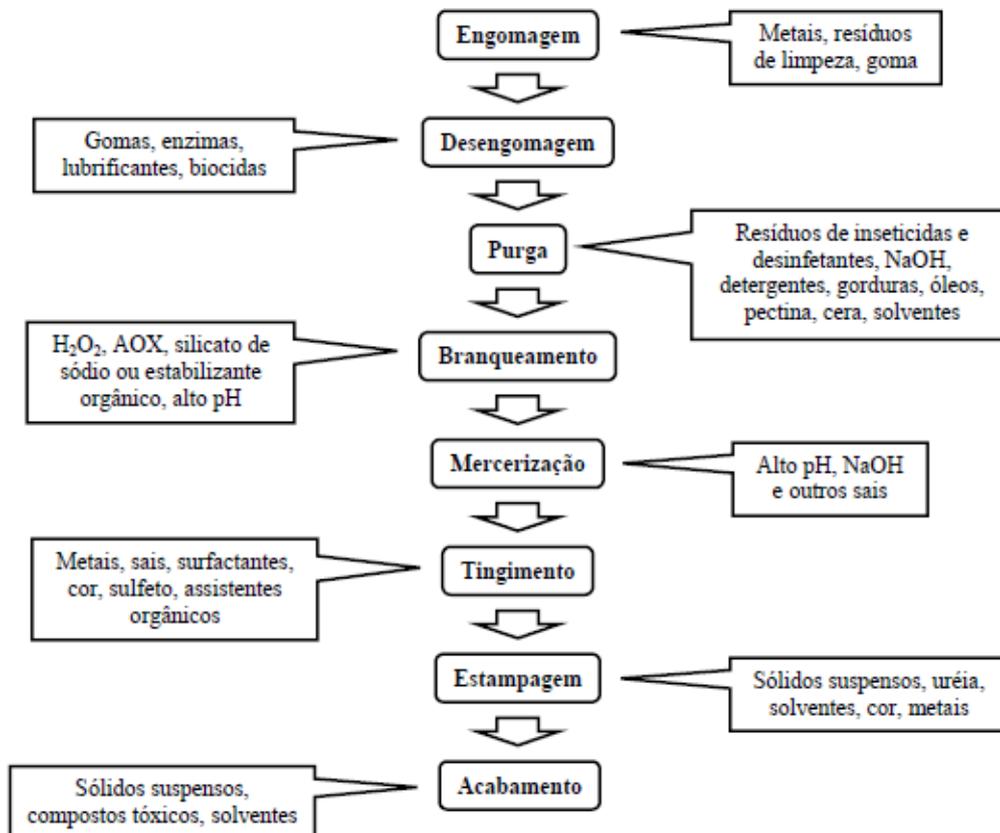
Além dos impactos citados acima, a indústria têxtil causa grande impacto ambiental, pois é um setor que consome grande volume de água e gera muito efluente com propriedades que dificultam o tratamento. Para alguns países com baixa oferta hídrica esse elevado consumo de água limita certas atividades industriais, entre as quais a indústria têxtil. Uma estratégia de aumentar a oferta de água é o reúso, processo que vem sendo uma tendência no mundo e com boas experiências no setor têxtil.

3.3. Características dos Efluentes Têxteis

As etapas mais comuns no processo têxtil são: engomagem, desengomagem, purga, branqueamento, merceirização, tingimento, estampagem e acabamento (FIRMINO, 2009). Em cada uma dessas etapas diferentes poluentes são gerados, **Figura 3.2**.

Os setores que geram mais efluente com carga orgânica são a tinturaria, estamparia, engomagem e desengomagem (**Figura 3.2**). Para atender à legislação ambiental, esses efluentes precisam de tratamento específico.

Figura 3.2 – Etapas comuns do processo têxtil e seus respectivos poluentes.



Fonte: Firmino (2009).

A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com o processo produtivo, tipo de tecido e produtos químicos utilizados. Por isso, apresenta grande variação em parâmetros como demanda química de oxigênio (DQO), pH, cor e salinidade (DOS SANTOS *et al.*, 2007b), como mostrado na **Tabela 3.2**. Observa-se também, pela alta relação DQO/DBO nos efluentes têxteis, que é alta a concentração de compostos difíceis de serem biologicamente degradados.

Tabela 3.2 – Características do efluente têxtil por etapa do processo produtivo.

Etapa	DQO (g/L)	DBO (g/L)	ST (g/L)	Cor (ADMI)	Consumo de água (l/Kg)
D	1,0-20,0	0,2-5,2	7,6-42,9	64-1900	12,5-35
P	3,2-90,0	0,1-60	11,0-49,3	694-2000	4-77,5
B	0,3-13,5	0,08-1,7	0,9-14,4	153	3-124
M	1,6	0,05-0,1	0,6-1,9	-	232-308
T	0,6-8,0	0,01-2,0	0,2-14,1	1450-4750	8-300
E	0,6-49,2	0,1-1,8	0,2-0,3	1450	20-520

D, desengomagem; P, purga; B, branqueamento; M, mercerização; T, tingimento; E, tingimento; DQO, demanda química de oxigênio; DBO, demanda bioquímica de oxigênio; ST, sólidos totais; ADMI, American Dye Manufacturer Institute.

Fonte: Firmino, 2009; Dos Santos *et al.*, 2007b.

Nos efluentes têxteis estão presentes compostos como gomas, corantes, ácidos, álcalis, detergentes, agentes umectantes, assistentes de tingimento, agentes dispersantes e emulsificantes, lubrificantes e amaciantes (FIRMINO, 2009).

É importante saber as características do efluente a fim de projetar adequadamente a estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) e de avaliar os impactos que podem ser gerados ao meio ambiente.

3.4. Problemática dos Efluentes Têxteis

Segundo Van Der Zee (2001), um dos principais problemas relacionados ao tratamento e descarga de efluentes têxteis está relacionado à presença dos corantes. Não apenas pelo aspecto estético, mas também devido aos subprodutos gerados pela quebra da estrutura corante, visto que estes são tóxicos à vida aquática e mutagênicos para humanos.

Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação. A principal fonte dessa perda corresponde à incompleta fixação do corante na etapa de tingimento (GUARATINI E ZANONI, 2000). Os corantes foram criados para ser estáveis, por isso eles podem permanecer por muito tempo no meio ambiente.

Os corantes são facilmente detectáveis, mesmo em concentrações muito baixas quanto 1 mg/L, o que facilita sua detecção. Além do aspecto desagradável, a presença de corantes influencia o grau de transparência da água, influenciando negativamente o meio aquático. Uma redução da luminosidade no meio irá reduzir a fotossíntese das algas e provocar distúrbios na solubilidade dos gases, que acarretará na redução de oxigênio dissolvido no meio e, conseqüentemente, na mortandade da fauna aquática (GUARATINI E ZANONI, 2000; COSTA 2010).

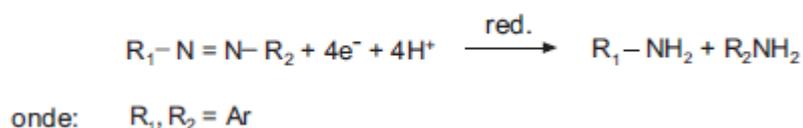
Em relação ao risco para saúde humana, pequenos grupos de corantes apresentam toxicidade aguda, que variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante. Alguns compostos são incorporados totalmente ao tecido da pele podendo causar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Já os problemas respiratórios mais relatados são asma e rinite alérgica. Esses riscos, entretanto, são pequenos se comparados aos danos provocados pela ingestão dos corantes (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Estudos tem relacionado alguns corantes ao câncer de bexiga e do fígado em humanos e a anomalias cromossômicas em animais. A literatura reporta pelo menos 3000 corantes comerciais com atividade cancerígena que não são mais produzidos por alguns fabricantes. Entretanto em alguns países em desenvolvimento, por exemplo Brasil, México, Índia e Argentina, ainda há produção e utilização desses corantes (COSTA, 2010; GUARATINI E ZANONI, 2000).

Os corantes têxteis, principalmente os azo corantes, representam um problema ambiental emergente. Uma grande quantidade de resíduos de corantes é descartada nos efluentes durante o processo de tingimento na indústria têxtil. O problema surge não só devido à cor no efluente, como também devido aos resíduos dos azo corantes que podem passar a prejudicar potencialmente a jusante de um rio ou manancial (FORGIARINI, 2006).

Um dos maiores problemas em águas residuárias é a recalcitrância das substâncias presentes. Alguns desses compostos podem sofrer biodegradação e os metabólitos formados poderão ser ainda mais tóxicos do que aqueles que lhe deram origem (RODRIGUES, 2003). Os corantes azo, principalmente os mais solúveis, são metabolizados através de processo de redução, sendo a formação de amina aromática o principal produto na clivagem da ligação (**Figura 3.3**). A natureza carcinogênica da amina formada esta relacionada à formação de produtos finais como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidine etc. (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Figura 3.3 – Processo de redução metabólica de corantes azo aromáticos via ação enzimática (azoreductase).



Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

Devido ao seu perigo, a benzidina se destacou entre as amins aromáticas. É um composto mutagênico que em contato com a pele provoca irritação e dermatite, além da diminuição da massa do fígado ou seu inchaço, diminuição da massa dos rins, aumento do baço e eliminação de sangue na urina (COSTA, 2010).

Conforme citado no tópico 3.3, o efluente têxtil possui características muito variadas, sendo a sua elevada carga orgânica outra problemática. A Resolução CONAMA nº 430/2011 que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes não cita nenhum parâmetro relativo à cor, porém o art. 5º diz que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento. Essa mesma resolução define as condições de lançamento em termos de pH, temperatura, materiais sedimentáveis e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Na prática, no Ceará, os corpos hídricos não possuem enquadramento, dificultando o controle dos parâmetros dos efluentes lançados. Além disso, devido a grande variedade de corantes empregados e picos de absorção existentes, não existe um comprimento de onda específico para mensurar a quantidade que é descartado pelas indústrias.

No Ceará, a portaria estadual nº 154/2002 da SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente) dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. A resolução não estabelece padrão para cor e em termos de DQO e DBO determina valores abaixo de 200 mg/L e 60 mg/L, respectivamente. Com base nos padrões de lançamento é possível definir qual tratamento deve ser aplicado a fim de que o efluente seja lançado conforme determinado por lei.

3.5. Remoção de Cor de Efluentes Têxteis

Os efluentes dos processos do tingimento e de lavagem dos fios representam a maior fração colorida do esgoto têxtil. Dependendo da classe do corante, a porcentagem que não é fixada à fibra pode variar de 5 a 50% (DOS SANTOS *et al.*, 2007a; SILVA, 2011).

O processo de remoção de cor de efluentes têxteis é um desafio e não há um tratamento único e econômico capaz de ser aplicado efetivamente em ETEIs. Entretanto, grandes progressos foram alcançados na área de biotecnologia ambiental aplicada à descoloração de corantes, por exemplo microrganismo como bactérias anaeróbias e aeróbias, fungos e actinomicetos que possuem tal capacidade (DOS SANTOS *et al.*, 2005a).

Há diversos tipos de tratamento que podem ser empregados em águas residuárias têxteis e muitos podem ser aplicados conjuntamente. A fim de determinar qual melhor processo a ser empregado, é necessário analisar as características do esgoto produzido em cada indústria, os padrões que precisam ser atingidos, além da viabilidade ambiental e econômica do processo. Os tópicos a seguir citam alguns métodos de tratamento.

3.5.1. Métodos biológicos

Há uma diferença entre descoloração, degradação e mineralização de corantes. A descoloração é apenas o desaparecimento da cor, sem a quebra completa da molécula de corante. Portanto, o fato de não haver cor não significa que a molécula de corante foi degradada, mas simplesmente que o grupo cromóforo foi reduzido. Muitos microrganismos são capazes de quebrar os cromóforos, porém poucos são capazes de mineralizar corantes a CO₂ e H₂O (HAO *et al.*, 2000).

Entre os métodos biológicos há técnicas de biossorção e biodegradação por bactérias e fungos. O tratamento pode ser anaeróbio, anóxico, aeróbio ou combinado. Compostos aromáticos, caso da maioria dos corantes, são susceptíveis à degradação tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias (COSTA, 2010; FIELD *et al.*, 1995).

No tratamento aeróbio o receptor final é o oxigênio e os principais produtos gerados são a H₂O e o CO₂. Já no anaeróbio, os compostos são degradados principalmente a CO₂ e CH₄, nesse caso o oxigênio não é o aceptor final de elétrons (FORGIARINI, 2006).

A literatura reporta que sob condições aeróbias os compostos aromáticos são resistente à degradação por bactérias, em especial quando há presença de substituintes nitrosos e sulfônicos na sua estrutura. Todavia, também há trabalhos que mostram bactérias aeróbias capazes de reduzir compostos azoicos por meio de enzimas específicas, azo-redutases, produzindo aminas aromáticas (SILVA, 2011).

Entre os processos aeróbios, o sistema de lodos ativados é um dos mais utilizados pela indústria por apresentar boa estabilidade e elevada eficiência de remoção de matéria orgânica. Contudo, a remoção de cor não atinge o mesmo patamar devido à recalcitrância do corante, pois grande parte da cor fica adsorvida no lodo, o qual necessita de posterior destino final (TUNUSSI, 2002; ALINSAFI, 2006; FORGIARINI, 2006; SILVA, 2011).

Quanto mais grupos sulfônicos na sua estrutura, mais solúveis e, logo, menos passíveis ao tratamento por lodo ativado são os corantes. Enquanto os corantes básicos e diretos respondem bem a esse tipo de tratamento, os corantes reativos e alguns corantes ácidos são muito pouco removidos. Corantes insolúveis, como os dispersos e os vat, podem ser removidos, em grande parte, no tratamento primário (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007 *apud* SILVA, 2011).

A recalcitrância dos corantes em meio aeróbio pode estar relacionada à natureza da quebra da ligação azo e resistência ao ataque da enzima oxigenase, ou porque o oxigênio é melhor acceptor de elétrons, portanto atrai preferencialmente os equivalentes de redução se comparado aos corantes azo (DOS SANTOS *et al.*, 2007a)

Já sob condição anaeróbia, a descoloração pode ser alcançada mais efetivamente, em especial para corantes azo. A redução do corante causa a quebra da ligação azo, sendo as aminas aromáticas formadas um típico produto dessa bioconversão.

3.5.2. Métodos não biológicos

Os processos não biológicos podem ser divididos em processos físico-químicos, químicos e físicos. Entre esses processos se destacam a filtração por membrana, adsorção, coagulação-floculação, eletrocoagulação, oxidação com ozônio, troca iônica, eletrólise, degradação fotoquímica e eletroquímica e processos oxidativos avançados (COSTA, 2010),

Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Vantagens e desvantagens de processos não biológicos de remoção de cor.

Processos não-biológicos de remoção de cor	Vantagens	Desvantagens
Filtração por membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento de grandes volumes; • Reuso de no processo industrial. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo de implantação e operação; • Produção de rejeito muito concentrado; • Problema na limpeza das membranas.
Técnicas de adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Efetivo para pequenos volumes; • Boa remoção de uma variedade de corantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Método lento; • Elevado custo (dependendo do material); • Transferência de fase.
Coagulação-floculação	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiente para remoção de cor na fonte; • Simplicidade; • Capacidade de remoção de cor rápida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de resíduos perigosos; • Alto custo com reagentes; • Ineficiente para alguns corantes.
Eletrocoagulação	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de recuperação de corantes; • Economia de adição de coagulante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo; • Necessidade de pré-tratamento.
Oxidação com ozônio	<ul style="list-style-type: none"> • Método rápido; • Elevada eficiência de remoção de corante; • Simplicidade de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de intermediários tóxicos; • Alto custo; • Ineficiente para alguns corantes.
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Não há perda de adsorvente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ineficiente para alguns corantes; • Elevado custo.
Eletrólise	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada eficiência de remoção de cor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo energético; • Reações indesejáveis.
Degradação fotoquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Importante na etapa primária de degradação 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de subprodutos persistentes
Degradação eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Método rápido; • Possibilidade de mineralização dos corantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de subprodutos persistentes e perigosos; • Custo energético elevado
Processo de Oxidação Avançada (POA)	<ul style="list-style-type: none"> • Método rápido; • Oxidação de compostos que não oxidados por processos convencionais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada formação de lodo, se for processo Fenton; • Elevado custo, dependendo do processo.

Fonte: Adaptado de Costa (2010).

3.6. Tratamento de Efluentes em Reatores Anaeróbios e Microaeróbios

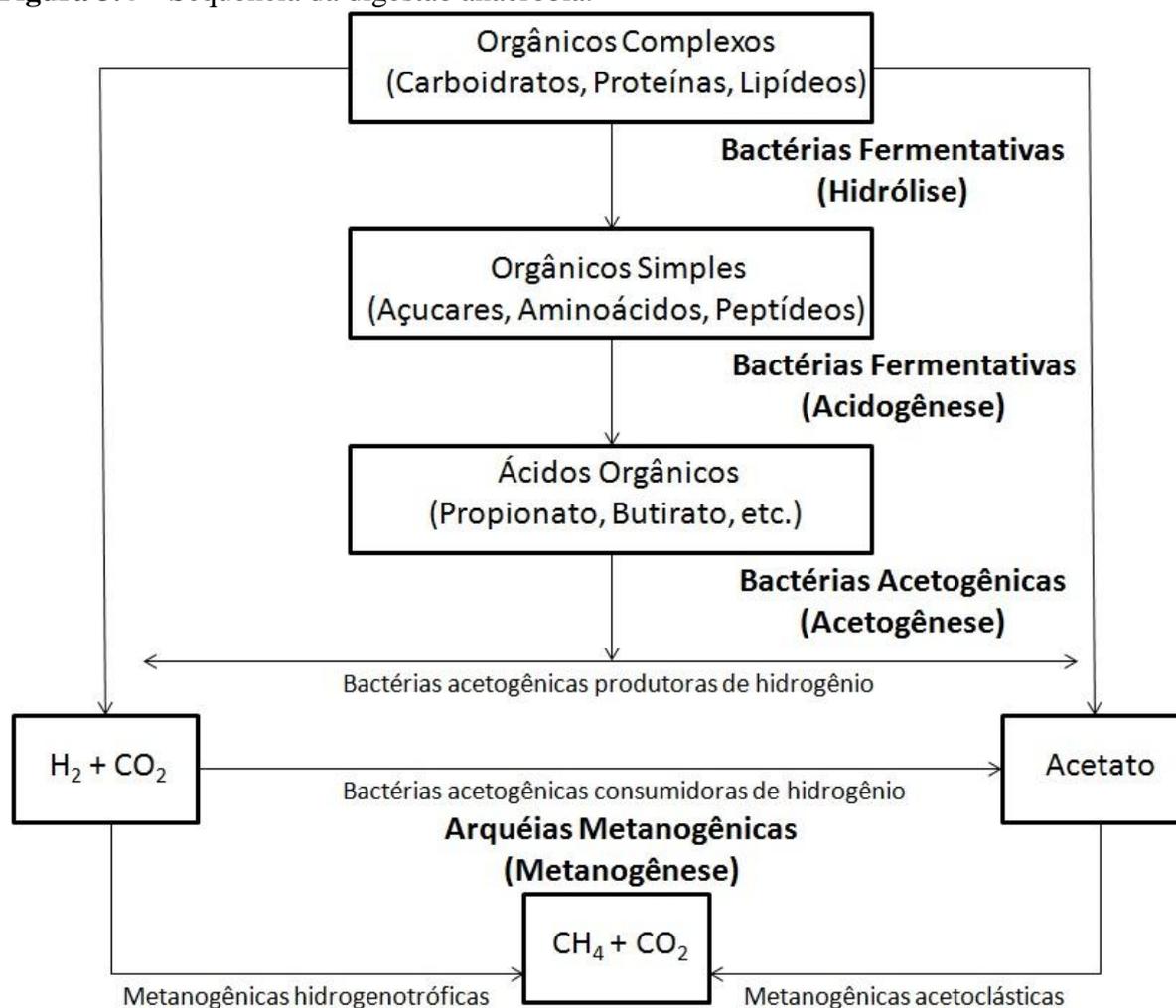
Teoricamente, todo composto orgânico pode ser degradado por via anaeróbia, porém o processo é melhor e mais econômico se os compostos forem mais facilmente biodegradáveis. O objetivo do tratamento anaeróbio de efluentes têxteis é remover os elevados níveis de cor neles presente e mineralizar os subprodutos gerados.

Na digestão anaeróbia os microrganismos convertem matéria orgânica em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia. Esse processo pode ser dividido em quatro fases principais com a participação de três importantes grupos de bactérias que mantêm uma relação simbiótica (CHERNICARO, 2007).

As bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, então bactérias fermentativas, através de exoenzimas, degradam os orgânicos complexos em orgânicos simples em um processo chamado de hidrólise. Em seguida, bactérias fermentativas metabolizam os produtos da fase anterior em ácidos orgânicos, estes são oxidados pelas bactérias acetogênicas em hidrogênio, gás carbônico e acetato, substrato para as metanogênicas, **Figura 3.4** (CHERNICARO, 2007).

Na metanogênese, as arqueias metanogênicas são os únicos microrganismos que podem produzir metano. As bactérias metanogênicas utilizam um número limitado de substratos e seu crescimento, geralmente, é menor em relação a outros grupos. Por essas razões, as metanogênicas são apontadas como grupo biológico mais sensível em culturas anaeróbias (COSTA, 2010; CHERNICARO, 2007).

Figura 3.4 – Sequência da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Chernicaró (2007).

O aporte limitado de oxigênio ao próprio reator anaeróbio é uma alternativa ao elevado consumo energético da adsorção química e aos altos custos da precipitação de sulfetos (HULSHOFF POL *et al.*, 1998) evitando a utilização de unidades adicionais para a oxidação biológica, dado que algumas das bactérias que realizam a oxidação são encontradas no próprio lodo (CIRNE *et al.*, 2008). Além disso, a utilização do ar como fonte de oxigênio apresenta a vantagem de utilizar um reagente sem nenhum custo, no entanto, se deve avaliar o custo/benefício dessa alternativa, pois provoca uma diluição do biogás e o conseqüentemente a diminuição da capacidade energética do mesmo (PORPATHAM *et al.*, 2008).

Neste sentido a aeração moderada de reatores anaeróbios para digestão de esgotos com alto conteúdo de sulfatos diminuiu a concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás e a toxicidade por sulfeto às arqueias metanogênicas mostrando a prevalência da oxidação de

H₂S frente a outros processos oxidativos (KHANAL e HUANG, 2003, VAN DER ZEE *et al.*, 2007, ZITOMER e SHROUT, 2000).

O oxigênio sempre foi considerado como o maior inibidor das arqueias metanogênicas, imprescindíveis para a produção de metano; no entanto, a introdução limitada de oxigênio em vários processos de digestão anaeróbia não mostrou inibição na metanogênese (DURAN *et al.*, 2008, TANG *et al.*, 2004).

A literatura traz resultados heterogêneos quanto ao efeito da microaeração sobre a digestão anaeróbia. Alguns autores encontraram que as condições microaeróbias não alteraram substancialmente a produção de metano e a eliminação de matéria orgânica (TANG *et al.*, 2004), no entanto, outros autores encontraram um aumento no rendimento de metano sem um aumento no potencial hidrolítico (ZITOMER e SHROUT, 2000). Por outro lado, as condições microaeróbias mostraram um aumento na taxa de hidrólise de matéria orgânica complexa (JOHANSEN e BAKKE, 2006, BOTHEJU e BAKKE, 2011) e um melhor rendimento do digestor junto a uma diminuição na acumulação de AGV (BOTHEJU e BAKKE, 2011).

A tecnologia microaeróbia implica a oxidação do H₂S pelas bactérias oxidadoras de enxofre (BOE). Vários estudos demonstraram que com condições limitadas de oxigênio o H₂S se converte principalmente em enxofre elementar e tiosulfato pelas BOE (JANSSEN *et al.*, 1999, VAN DER ZEE *et al.*, 2007). O enxofre elementar é quimicamente estável e insolúvel, o qual facilita a sua remoção do sistema.

A maioria dos estudos realizados até o momento aplicaram a tecnologia microaeróbia para a eliminação do H₂S, e somente recentemente em nosso grupo de pesquisa para a remoção de BTEX, hormônios e compostos fármacos. Possivelmente, a adição de baixas concentrações de oxigênio pode favorecer a degradação inicial dos compostos recalcitrantes, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos podem utilizar oxigênio para introduzir grupos hidroxila no anel aromático como nas rotas aeróbias clássicas, facilitando posteriormente sua clivagem por meio de rotas metabólicas anaeróbias (FUCHS, 2008). Pelos resultados promissores encontrados, resolveu-se ampliar a aplicação da tecnologia microaeróbia para o tratamento de esgotos contendo corante azo.

A redução dos corantes azo geralmente requer condições anaeróbias, enquanto a biodegradação das aminas aromáticas ocorre quase que exclusivamente em processo aeróbio. Portanto, um processo em que são combinadas as condições aeróbias e anaeróbias (processo microaeróbio) seria mais adequado para remoção de tais corantes de águas residuárias

(FIELD *et al.*, 1995 *apud* VAN DER ZEE, 2005; KNACKMUSS, 1996 *apud* VAN DER ZEE, 2005).

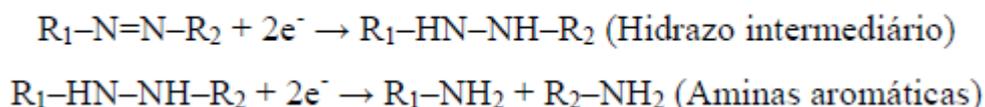
3.7. Fundamentos da Redução de Corante Azo em Condições Anaeróbias

3.7.1. Redução do corante

A remoção de cor sob condições anaeróbias também é conhecida como redução do corante. A quebra da ligação azo ($-N=N-$) ocorre em dois estágios e envolve a transferência de dois pares de elétrons (equivalentes redutores) provenientes da oxidação do substrato (digestão anaeróbia). Em cada estágio, um par de elétrons é transferido para o corante azo, que atua como receptor final de elétrons, dando origem às aminas aromáticas, **Figura 3.5 e 3.6** (FIELD, 1995; DOS SANTOS *et al.*, 2007b).

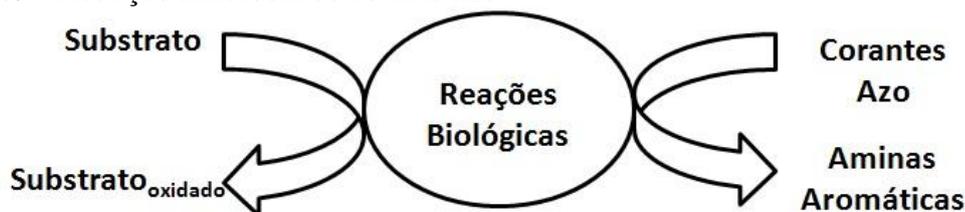
A redução de corantes sob condições anaeróbias é uma combinação de mecanismos biológicos e químicos. A contribuição biológica pode ser atribuída a azo-redutases – enzimas especializadas produzidas por bactérias capazes de crescer usando os corantes como única fonte de carbono e energia – ou a enzimas sem especificidade que catalisam a redução de vários contaminantes, incluindo os corantes azo. Como ainda não foi encontrada nenhuma evidência de azo-redutases anaeróbias, uma reação co-metabólica é, provavelmente, o principal mecanismo de redução do corante (STOLZ, 2001).

Figura 3.5 – Processo de redução metabólica de corantes azo aromáticos.



Fonte: Silva (2011).

Figura 3.6 – Redução anaeróbia de corante azo.



Fonte: Adaptado de Dos Santos (2005a).

A contribuição química para a redução do corante azo e subsequente remoção da cor sob condições anaeróbias pode envolver redutores biogênicos como sulfeto, cisteína, ascorbato e Fe^{+2} (YOO, 2002 *apud* DOS SANTOS 2005a).

A degradação de corantes é atribuída a caminhos metabólicos secundários, por isso condições de crescimento microbiano apropriadas devem ser garantidas pela adição de quantidades suficientes de nutrientes (macronutrientes) e de fonte de carbono (doador de elétrons). Pesquisas mostraram que acetato e outros ácidos graxos voláteis são usualmente pobres doadores de elétrons, enquanto etanol, glicose, H_2/CO_2 e formiato são melhores doadores para redução de corantes azo (FIRMINO, 2009; DOS SANTOS *et al.*, 2003). Vale ressaltar que oxigênio é um melhor receptor de elétrons do que os corantes azo, o que justifica a baixa eficiência de remoção de cor em condições aeróbias (10–30%).

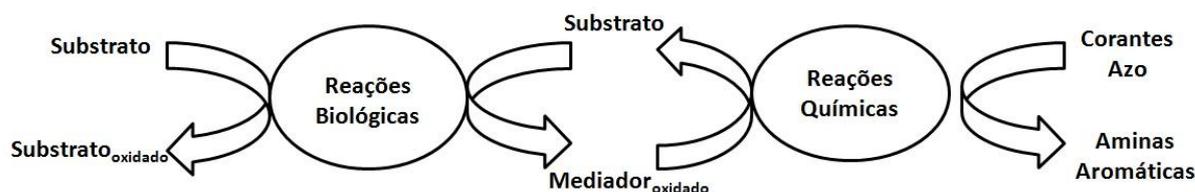
3.7.2. Atuação do AQDS

A aplicação de mediadores redox, por exemplo vitaminas baseadas em flavinas e quinonas presentes em húmus, no tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes, pode aumentar as taxas de descoloração, visto que acelera o processo de transferência de elétrons do doador primário (substrato) ao receptor final (corante) (FIRMINO, 2009; VAN DER ZEE *et al.*, 2001).

A remoção de cor sob condições anaeróbias na presença dessas substâncias se dá em duas fases: a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; e a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a consequente regeneração dos mediadores redox, **Figura 3.7** (DOS SANTOS *et al.*, 2005a).

Os compostos a base de quinona trabalham como mediador redox promovendo a transferência de elétrons nas reações químicas e físicas. Esses compostos são reduzidos enzimaticamente por meio de bactérias para formar as hidroquinonas, que em seguida reduzem o corante azo em uma reação puramente química, portanto aumentando a transferência de elétrons do doador, normalmente composto orgânico, para o receptor, corantes azo (COSTA *et al* 2010a).

Figura 3.7 – Redução anaeróbia de corante azo na presença de AQDS.



Fonte: Adaptado de Dos Santos (2005a).

3.7.3. Fatores intervenientes na degradação do corante

A seguir, serão apresentados alguns fatores importantes para o processo anaeróbio de remoção de cor.

Estrutura do corante

O processo de descoloração é fortemente afetado pela estrutura dos corantes. Estruturas mais simples e com baixo peso molecular são mais facilmente removidas normalmente, enquanto que aquelas mais substituídas e com elevado peso molecular possuem maior dificuldade de serem removidas (PEARCE, 2003). Normalmente, maiores eficiências são alcançadas no tratamento de corantes azo, enquanto outros, como os antraquinônicos e os ftalocianinos, por serem mais recalcitrantes, têm eficiências menores (FIRMINO, 2009).

Concentração de corante

A concentração de corante também influencia na remoção de cor de corante, pois altas concentrações podem causar toxicidade à biomassa microbiana ou exceder a capacidade de redução biológica do reator (PEARCE, 2003). As concentrações de efluentes têxteis reais variam normalmente de 10 a 250 mg/L e vários experimentos mostraram que altas eficiências são obtidas quando baixas concentrações de corante são utilizadas (FIRMINO, 2009; BRAÚNA, 2009).

Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Vários estudos mostram que, geralmente, a eficiência de remoção de cor é diretamente proporcional ao tempo de detenção hidráulica (FIRMINO, 2009). Isik e Sponza

(2005) mostraram que reduzindo o TDH de um reator UASB, que era usado para tratar efluente sintético contendo mistura de cinco corantes, de 100 horas para 6 horas, houve uma queda na remoção de DQO de 79,9% para 29,4%, o que influencia na remoção de cor devido à disponibilidade de elétrons (BALAPURE, 2015).

Tipo de substrato (doador de elétrons)

De acordo com Van Der Zee e Villaverde (2005) utilizando diferentes tipos de substrato, desde os mais simples como acetato, etanol e glicose, até os mais complexos como carboximetilcelulose e álcool polivinílico, ocorre a remoção de cor. Entretanto, o mesmo autor sugere que alguns substratos podem ser mais adequados na transferência de equivalentes redutores para corantes devido ao próprio substrato ou aos microrganismos envolvidos.

Dos Santos (2005a) avaliou o efeito de diferentes doadores de elétrons na remoção de cor por lodo granular mesofílico e termofílico e constatou que a eficiência de remoção de cor varia com o tipo de doador de elétron. A termodinâmica da meia-reação de diferentes doadores de elétrons não são iguais, sendo um indicativo de que a reação é influenciada pelo tipo de doador de elétrons (PEARCE, 2003).

Concentração do substrato (doador de elétrons)

É necessária a presença de um doador de elétrons para que ocorra a redução do corante, havendo estudos que mostram a redução na eficiência de remoção de cor na ausência de substrato ou redução do mesmo (DOS SANTOS *et al.*, 2003; FIRMINO *et al.*, 2010).

No caso dos corantes azo, a quantidade teórica necessária de substrato doador de elétrons é pequena, quatro equivalentes redutores (dois pares de elétrons) por ligação azo ($-N=N-$), o que equivale a 32 mg DQO por mil de corante monoazo. Entretanto, essa quantidade requerida de substrato aumenta devido à competição com outras reações por equivalentes redutores. Além disso, a cinética da redução do corante azo pode aumentar com uma concentração maior de doador de elétrons (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Em estudo com reator UASB, o aumento da concentração de RR2 de 75 para 100 mg/L levou o reator a colapsar após um período de 120 dias, muito provavelmente devido à toxicidade do corante (BALAPURE, 2015).

Mediadores redox (MR)

Observa-se que maiores eficiências de remoção são obtidas em reatores com maior tempo de detenção hidráulica, maior concentração de biomassa e de substrato doador de elétrons, e com menores concentrações de corante. Isso indica que a transferência de equivalentes redutores de elétrons é uma etapa limitante na redução anaeróbia dos corantes (FIRMINO, 2009).

O mediador redox promove a transferência de elétrons nas reações químicas e microbiológicas, aumentando a cinética da reação de redução e, conseqüentemente, as taxas de descoloração (COSTA *et al.*, 2010; FIRMINO, 2009).

Em teoria, estes mediadores redox são muito efetivos na redução do corante azo devido à natureza do cromóforo azo (-N=N-), o qual é instável eletronicamente e tem a capacidade de receber elétrons da forma reduzida do mediador redox (DOS SANTOS *et al.*, 2007a).

Experimentos com reatores anaeróbios mostraram que a dosagem contínua de concentrações catalíticas de quinonas solúveis aumentava consideravelmente a eficiência de redução de corantes azo, inclusive quando operados a um TDH de apenas 2 horas (FIRMINO 2009; CERVANTES *et al.*, 2001; DOS SANTOS, 2005a; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007a; DOS SANTOS *et al.*, 2003, 2005; VAN DER ZEE *et al.*, 2001).

Temperatura

A redução dos corantes é composta de uma parte biológica e de uma química, ou seja, os equivalentes redutores biologicamente gerados reduzem quimicamente os corantes. Em geral, essa reação química segue a equação de Arrhenius, logo, um aumento na temperatura pode aumentar a frequência de colisão dos reagentes, melhorando a cinética da reação (DOS SANTOS, 2005b).

O aumento da temperatura também influencia na atividade metabólica dos microrganismos que geram os equivalentes redutores, o que contribui para a melhora da eficiência de descoloração observada. Todavia, temperaturas muito elevadas podem ser prejudiciais, pois podem inviabilizar a atividade celular e ação enzimática. A temperatura ótima para redução de cor é entre 35°C e 45°C (PEARCE *et al.*, 2003).

pH

O pH ótimo para remoção de cor é neutro ou levemente alcalino. Em condições de pH extremo ocorre uma redução na eficiência de remoção de cor. A redução da ligação azo pode ocasionar um leve aumento no pH devido à formação de aminas aromáticas, pois são mais básicas do que o produto original (PEARCE *et al.*, 2003).

Oxigênio

É preciso considerar o efeito do oxigênio no crescimento da microbiota e na redução do corante. Sob condições aeróbias o oxigênio pode ter um efeito de competição, pois é preferencialmente reduzido em comparação com os corantes azo. Entretanto, é fundamental para completa mineralização dos subprodutos formados (PEARCE *et al.*, 2003).

Toxicidade do corante

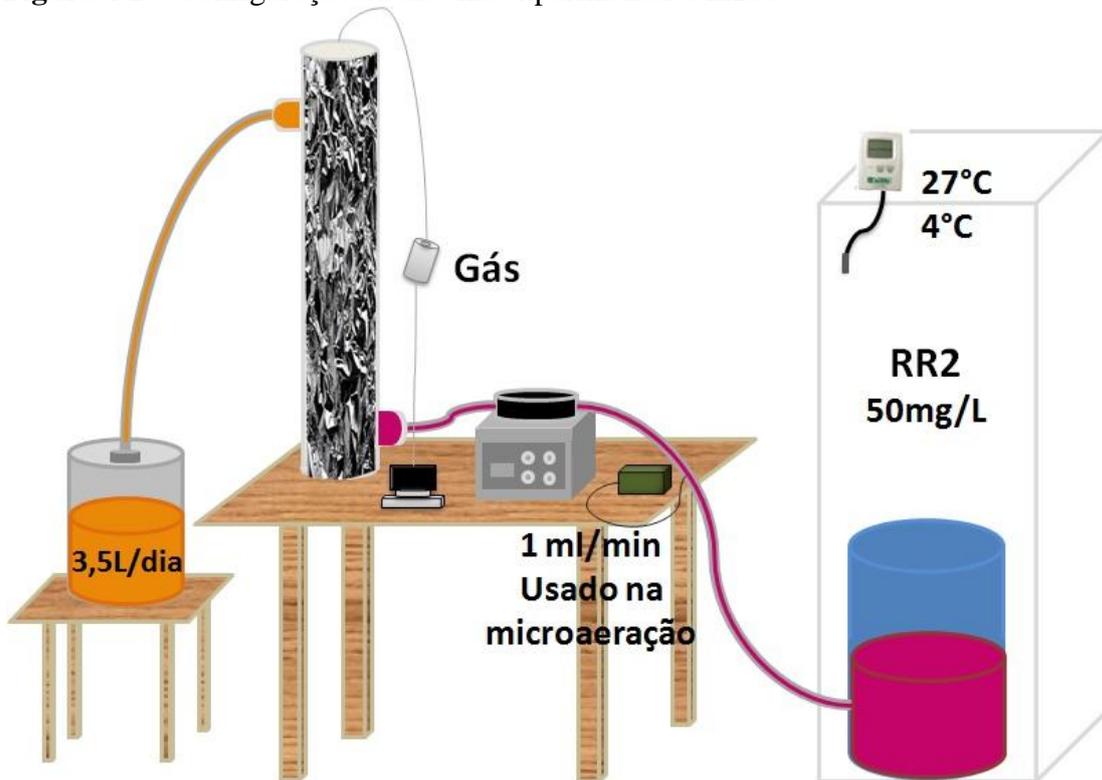
A toxicidade dos corantes à biomassa anaeróbia está geralmente associada às altas concentrações, à presença de metais pesados (corantes ftalocianinos) ou à presença de grupos reativos não hidrolisados (corantes reativos) (VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reator

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *up-flow anaerobic sludge blanket*), confeccionado em acrílico, com dimensões conforme mostrado na **Tabela 4.1** e configuração conforme **Figuras 4.1** e **4.2**, operado em fluxo contínuo com TDH de 24 horas.

Figura 4.1 – Configuração do sistema experimental utilizado.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.2 – Reator UASB utilizado no experimento.



Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.1 – Dimensões do Reator UASB utilizado no experimento.

D (mm)	H _T (cm)	V _{útil} (L)
100	90	3,5

D: diâmetro interno; H_T: altura total; V_{útil}: volume útil.

Fonte: Autor (2016).

Inicialmente, com objetivo de melhorar a transferência de massa, evitar formação de caminhos preferenciais na manta de lodo e facilitar o desprendimento de biogás, evitando o efeito pistão (elevação da manta de lodo devido ao biogás preso), tentou-se utilizar o mecanismo de recirculação através de bomba dosadora. Entretanto, não foi possível mantê-lo, pois estava ocorrendo elevação da manta de lodo. A fim de evitar formação de algas devido à luz, o reator foi totalmente coberto com papel alumínio.

O afluente era mantido em refrigerador, a uma temperatura de aproximadamente 4°C, a fim de evitar a proliferação de microorganismo e, conseqüentemente, a degradação precipitada. A alimentação do reator foi realizada através de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) através de tubos flexíveis de Tygon® *Fuel and Lubricant* (Cole-Parmer, EUA), com vazão máxima nominal de 3,5 L/dia, e o experimento ocorreu à temperatura ambiente de aproximadamente 27°C.

O biogás produzido era coletado e medido quantitativa e qualitativamente, respectivamente, por um medidor de gás previamente calibrado e por cromatografia gasosa (Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A).

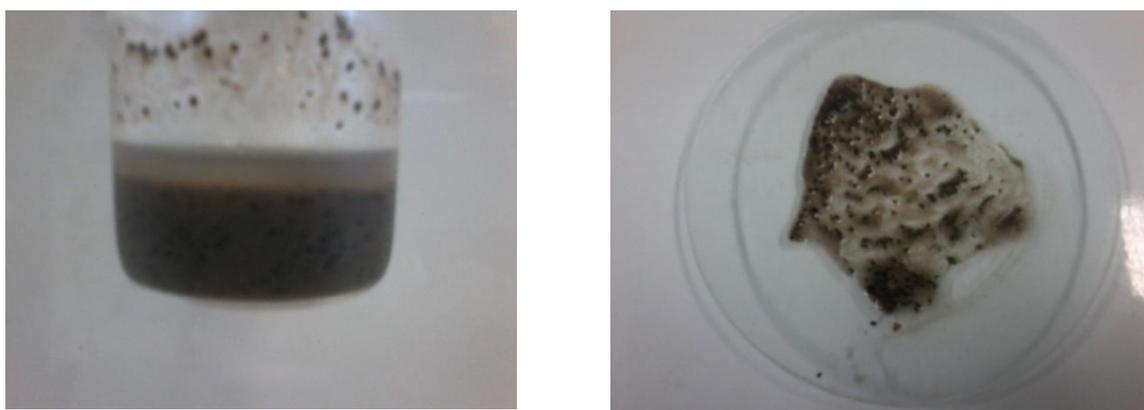
4.1.1. Sistemas de microaeração

Nas fases III e IV do experimento foi aplicado um sistema de microaeração. Este foi operado de forma simplificada, em que pequenas quantidades de oxigênio foram adicionadas na vazão de 1,0 mL/min (28°C, 1 atm) de ar atmosférico por meio do uso de bomba (Resun Air Pump AC 1000).

4.2. Lodo de Inóculo

O lodo anaeróbio de inóculo era parcialmente granular (**Figura 4.3**), o qual foi coletado em uma cervejaria localizada no Distrito Industrial em Maracanaú. Na inoculação foi utilizado cerca de 900 mL de lodo a uma concentração de aproximadamente 30 g SSV/L.

Figura 4.3 – Lodo de inóculo.



Fonte: Autor (2016).

4.3. Afluente Sintético

O afluente sintético foi preparado utilizando água potável, doador de elétrons, meio basal, tampão, corante e, em algumas fases, mediador redox.

O doador de elétrons foi o etanol (46,07%, Dinâmica, Brasil), o qual era adicionado na solução de meio basal constituído de macronutrientes (**Tabela 4.2**), e micronutrientes (**Tabela 4.3**), o qual foi preparado de acordo com Firmino *et al.* (2010). Para manter o pH próximo a 7,0, a solução foi tamponada com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na proporção de 1 g de NaHCO₃ para cada litro de afluente sintético. Todos os reagentes foram utilizados como adquiridos, sem purificação adicional (FIRMINO, 2009).

Tabela 4.2 – Solução de macronutriente (10 ml de solução/L de alimentação)

Nutriente	Concentração (mg/L)
NH ₄ Cl	280
K ₂ PO ₄	250
MgSO ₄ .7H ₂ O	100
CaCl ₂ .2H ₂ O	10

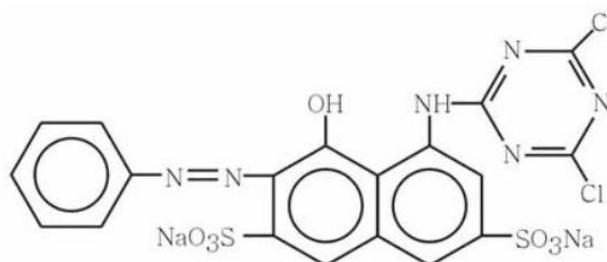
Fonte: Dos Santos (2005).

Tabela 4.3 – Solução de micronutriente – elementos traços (1 ml de solução/L de alimentação)

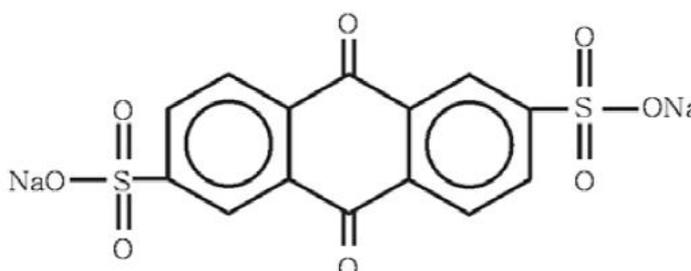
Nutriente	Concentração (mg/L)
H ₃ BO ₃	50
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
ZnCl ₂	50
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000
NiCl ₂ .6H ₂ O	92
NaSeO ₃ .5H ₂ O	162
EDTA	1000

Fonte: Dos Santos (2005).

O corante utilizado na concentração de 50 mg/L foi o azo Reactive Red 2 (RR2) (Procion Red, MX-5B, 40%, Sigma Aldrich, USA), conforme apresentado na **Figura 4.4** e **Tabela 4.4**. O mediador redox utilizado em algumas fases, foi o antraquinona-2,6-dissulfato de sódio (AQDS) (Sigma-Aldrich, USA), na concentração de 25 µM, sendo sua estrutura molecular apresentada na **Figura 4.5** e **Tabela 4.4**.

Figura 4.4 – Estrutura química do corante monoazo Reactive Red (RR2).

Fonte: Silva (2011).

Figura 4.5 – Estrutura química do mediador redox AQDS.

Fonte: Silva (2011).

Tabela 4.4 – Informações técnicas do corante Reactive Red 2 e AQDS.

Propriedades	Reactive Red 2	AQDS
Sinônimo	Red MX-5B	-
Número CAS	17804-49-8	131-08-8
Peso Molecular	615,33	366,32
Fórmula Molecular	$C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$	$C_{14}H_6O_8S_2$

Fonte: Reactive (2016).

4.4. Procedimento Experimental

O experimento com afluente sintético contendo o corante RR2 foi dividido em cinco etapas (**Tabela 4.5**), incluindo a fase de adaptação do reator (período de aclimação- etapa I), na qual o etanol era a única fonte de carbono e energia. Durante todas as etapas não houve variação no tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator, que foi fixado em 24 horas.

Após se atingirem condições operacionais estáveis durante o período de aclimação, o reator passou a ser alimentado com corante RR2 a uma concentração total de 50 mg/L (etapa II). Posteriormente, foi iniciada a microaeração do reator a uma vazão de 1,0 mL/min de ar atmosférico (etapa III). A vazão de microaeração foi fixada com base nos

estudos de Firmino (2011) durante o tratamento de águas residuárias contaminadas com BTEX.

Em seguida, o mediador redox AQDS foi introduzido a uma concentração de 25 μM (etapa IV). Finalmente, o sistema de microaeração foi desligado, mas permanecendo o mediador redox (etapa V). A transição entre as etapas foi feita após a verificação da estabilidade da concentração efluente (variação de até 10%) de corante nos três últimos pontos analisados (equivalente a uma semana de operação) (FIRMINO, 2013).

Tabela 4.5 – Parâmetros operacionais do reator.

Etapa	I	II	III	IV	V
Fim da etapa (dia)	84	211	260	361	447
DQO total (g/L)	2	2	2	2	2
TDH (h)	24	24	24	24	24
Concentração de corante (mg/L)	50	50	50	50	50
Concentração de AQDS (μM)	-	-	-	25	25
Microaeração (mL/min)	-	-	1,0	1,0	-

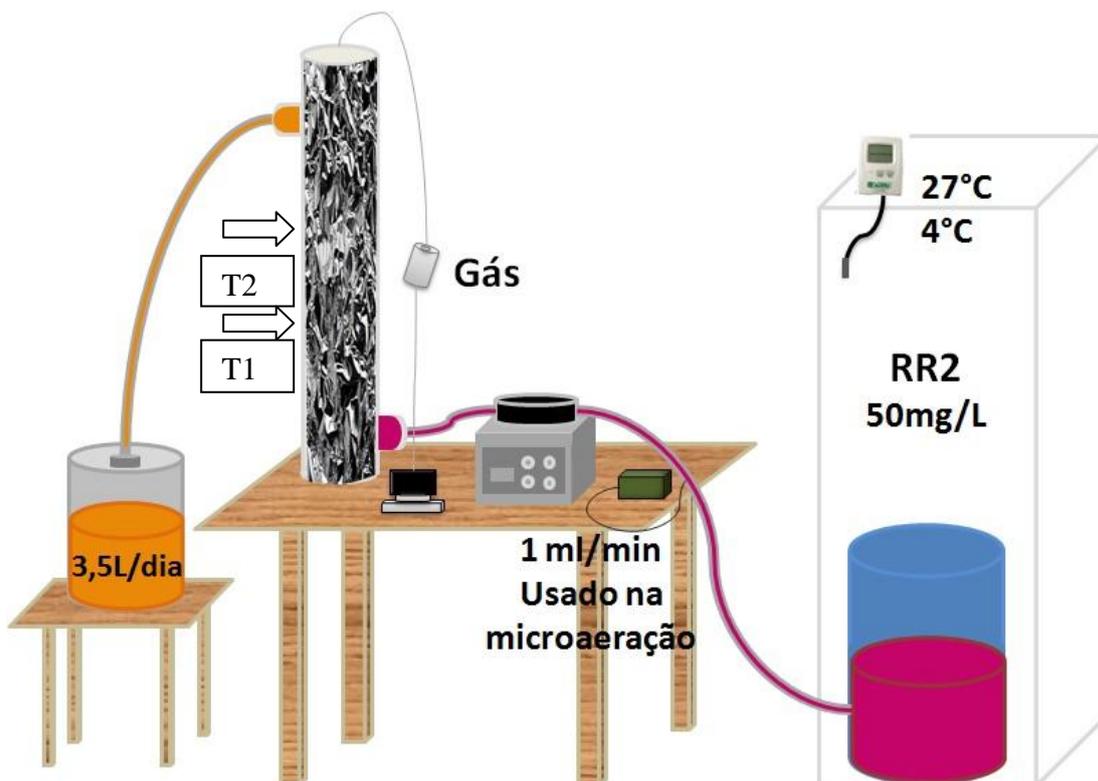
Fonte: Autor (2016).

Após o experimento em fluxo contínuo, foi realizado um experimento em batelada, com duração de 10 horas, utilizando o próprio reator, para obtenção de dados cinéticos de degradação do corante e produção de aminas aromáticas. Para tanto, uma bomba peristáltica foi adaptada para realizar a recirculação do efluente.

Primeiramente, o experimento foi conduzido sob condição anaeróbia. Ao término da batelada, foi estabelecida a condição microaeróbia, permanecendo assim por um período de 45 dias até atingir condições estáveis de operação. Depois disso, foi realizado outro experimento em batelada sob condição microaeróbia.

Durante o experimento em batelada, a bomba de alimentação foi desligada. Esperou-se cerca de 40 minutos até o lodo sedimentar e descartou-se o efluente acima da torneira T1 (indicada pela seta na **Figura 4.6**). Foi preparada uma nova alimentação, conforme item 4.3 e adicionada no nível acima da torneira T2. Após atingir o nível de saída, a bomba de recirculação foi ligada e a contagem do tempo iniciada.

Figura 4.6 – Localização das torneiras de descarte para experimento em batelada.



Fonte: Autor (2016).

4.5. Análises Químicas

A cor era determinada três vezes na semana através de espectrofotômetro (Hach, DR – 6000). O efluente sintético era previamente diluído (1:5) em água e depois diluído (1:2) em tampão de fosfato (10,86 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5,98 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), resultando em um fator de diluição de 10. O efluente após tratamento no UASB era filtrado e diluído (1:2) em tampão de fosfato.

Após preparo, as amostras eram centrifugadas por 2 minutos a 13000 rpm (Eppendorf – Mini Spin) e as absorvâncias da cor eram lidas no comprimento de onda (λ) de 513 nm. Além disso, era realizada a varredura das amostras entre os comprimentos de onda de 190 e 700 no espectrofotômetro (Hach, DR – 6000).

A DQO e a alcalinidade eram determinadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005), os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (Buchauer, 1998), o biogás (CO_2 e CH_4) era lido no cromatógrafo gasoso (Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A) e o pH era obtido pela utilização de uma sonda multiparâmetro (Hanna, H9828). Ao término de cada fase, era feita coleta de lodo para análise de mudança na dinâmica populacional microbiana (Bactéria e Archaea) pelo emprego das técnicas moleculares PCR e DGGE.

A caracterização de biogás foi realizada, em termos de ar ($O_2 + N_2$), CO_2 e CH_4 , por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 40, 50 e 200 °C, respectivamente. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste a um fluxo de $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e o tempo de corrida, 5 min (FIRMINO, 2013).

No experimento em batelada foi realizada a varredura das amostras no espectrofotômetro (Hach, DR – 6000) a cada 30 minutos e a eficiência de remoção foi medida a partir da absorbância no comprimento de onda 513 nm.

4.6. Métodos Estatísticos

O programa Sigma Stat versão 4.0 foi utilizado para a análise estatística dos dados, sendo aplicados o teste não-paramétrico de Mann-Whitney, o qual não requer uma distribuição específica de dados, para comparar o desempenho do reator durante as diferentes etapas experimentais. Os resultados foram avaliados de acordo com o valor de p. Se $p \leq 0,050$, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação da Remoção de Corante sob Condições Anaeróbias e Microaeróbias

A **Tabela 5.1** e **Figura 5.1** mostram o desempenho operacional do reator durante o período de aclimação. Observa-se que no período inicial há certa instabilidade na eficiência de remoção devido à adaptação da microbiota existente no lodo de inóculo. Após o 60º dia de operação, verifica-se que o reator começa a apresentar melhor eficiência e estabilidade devido à adaptação dos micro-organismos presentes no lodo de inóculo, visto que estavam “adormecidos”. Nesta fase, a eficiência de remoção de DQO foi de 93% com desvio padrão de 1%.

O valor do pH está dentro do intervalo esperado para reatores anaeróbios, 6,6 a 7,4 recomendado para desempenho ideal de reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 2007). O pH ótimo dependerá do tipo de microrganismo envolvido no processo e tipo de substrato.

A relação entre AGV/AT também pode ser utilizada como indicador de estabilidade, esta deve ser abaixo de 0,4. A relação abaixo de 0,4 indica que a alcalinidade gerada é suficiente para neutralizar os ácidos formados, incluindo os AGV que não foram consumidos pelas arqueas metanogênicas (FIRMINO, 2009).

Valores acima indicam ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia, entretanto é possível que a estabilidade ocorra mesmo para valores acima de 0,4, sendo necessário verificar outros parâmetros.

De acordo com os valores apresentados, conclui-se que o reator apresentou ótima adaptação às condições operacionais aplicadas, principalmente no período final da fase.

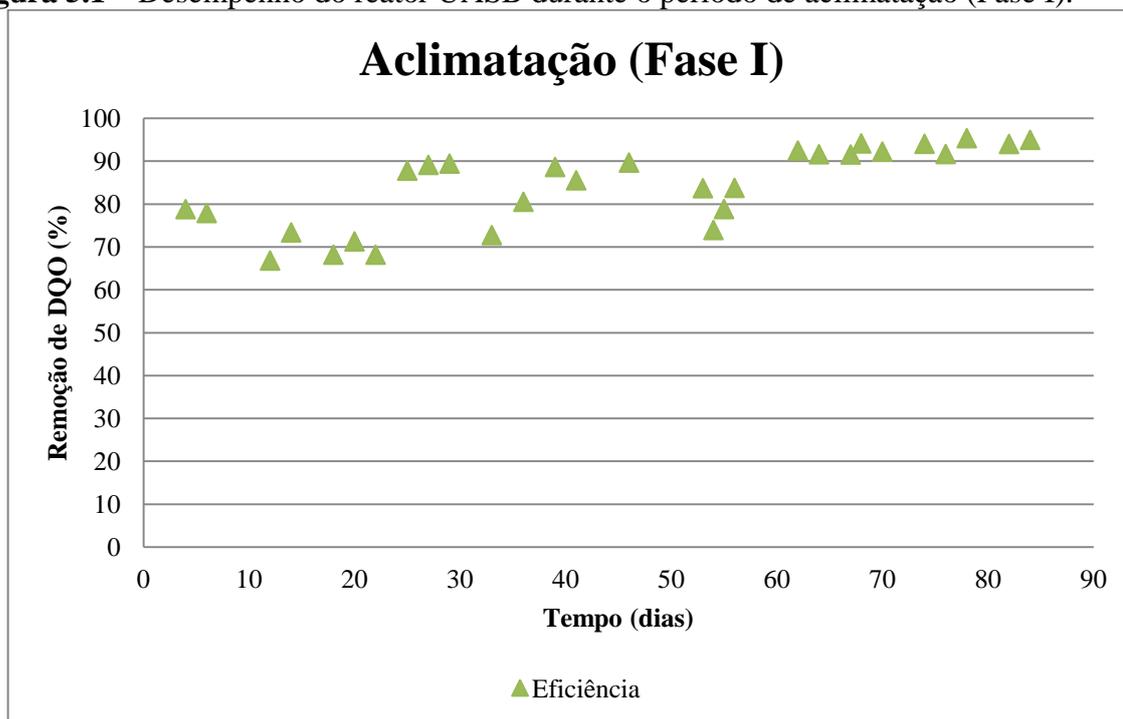
Tabela 5.1 – Resultado operacional reator período de aclimação (fase I).

Características da fase	A (mg/L)	EF (mg/L)	Eficiência (%)	pH	T (°C)	AT (mg/L)	AGV (mg/L)	AGV/AT
Etanol	2328 (128)	159 (37)	93 (1)	7,16 (0,2)	27,79	827 (139)	99 (62)	0,12 (0,06)

Fonte: O autor (2016).

* Os valores entre parêntese referem-se ao desvio padrão de cada parâmetro.

Figura 5.1 – Desempenho do reator UASB durante o período de aclimação (Fase I).



Fonte: Autor (2016).

Passado o período de aclimação (etapa I), o corante RR2 foi introduzido na concentração de 50 mg/L (etapa II). A **Tabela 5.2** apresenta o desempenho da remoção de cor do reator UASB para essa etapa e etapa subsequentemente. A eficiência obtida foi em média 50,96% com desvio padrão de 9,36%.

Observa-se que no início há uma remoção em torno de 60% com uma redução para cerca de 40%, e, posteriormente, uma elevação para em torno de 55%, conforme observado na **Figura 5.2**. A maior eficiência no início da fase é, muito provavelmente, devido à adsorção do corante à manta de lodo que atingiu seu ponto de saturação por volta do 22º dia.

Outro fator que pode ter influenciado a redução na eficiência é a competição por doador de elétrons entre os microrganismos redutores e os não redutores de corante, presentes no lodo (DOS SANTOS *et al.*, 2005b). O aumento subsequente da eficiência sugere que pode ter havido uma mudança no equilíbrio da comunidade microbiana, prevalecendo o grupo de microrganismos responsáveis pela rota de redução do corante (FIRMINO, 2009).

Os resultados encontrados estão de acordo com Dos Santos (2005), que obteve 56% de eficiência em um reator EGSB com TDH de 10 horas e concentração de 1,25 g/L de RR2. Entretanto, Braúna (2009) reporta eficiência de 92% e 87% para concentrações de 0,02 g/L e 0,04 g/L de RR2, respectivamente, para um TDH de 10 horas. Uma possibilidade de a eficiência ter sido maior pode estar relacionada à baixa concentração de corante utilizada no

experimento que, juntamente com a alta concentração de biomassa no reator, promoveu uma cinética de ordem zero e, conseqüentemente, maiores valores de eficiência (BRAÚNA, 2009).

Durante a etapa III, quando a microaeração era imposta no sistema, o comportamento foi similar ao da etapa anterior ($p = 0,975$), eficiência de remoção, 51%, e desvio padrão de 5%. Assim, para as condições aplicadas nesse experimento, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração no reator UASB na remoção de cor.

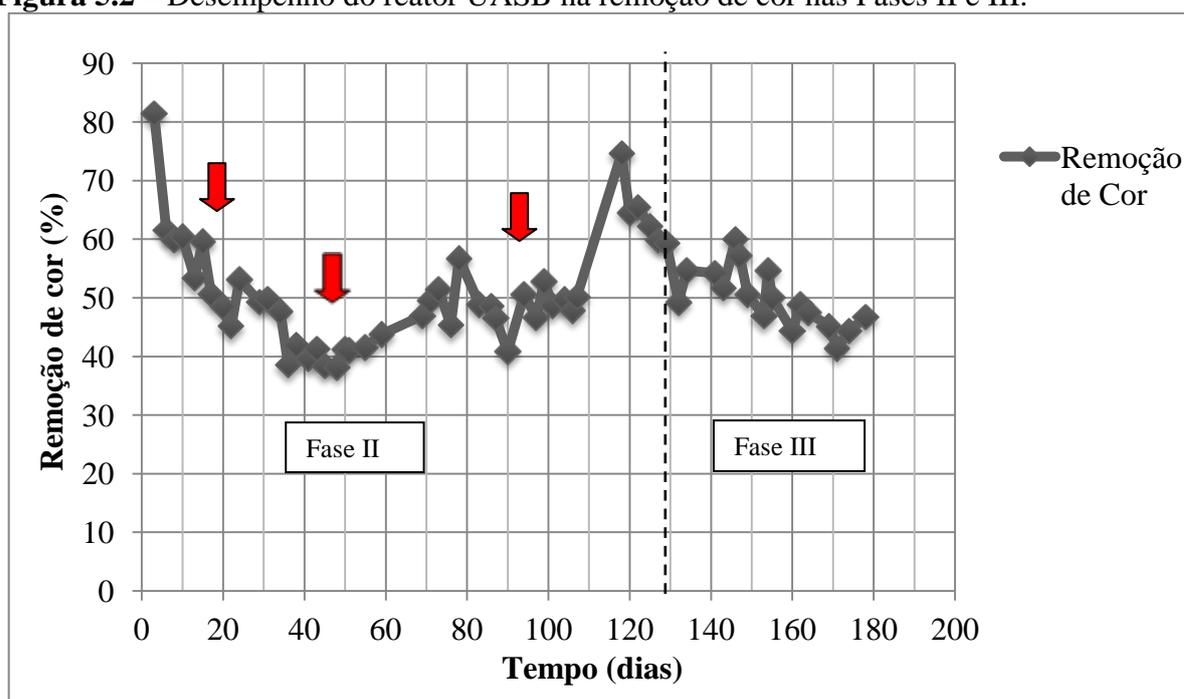
Tabela 5.2 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases II e III.

Período	I	II	III
Cor afluyente (mg/L)	-	54 (9)	46 (2)
Cor efluente (mg/L)	-	27 (6)	22 (2)
Remoção de cor (%)	-	51 (9)	51 (5)

Fonte: O autor (2016).

* Os valores entre parêntese referem-se ao desvio padrão de cada parâmetro.

Figura 5.2 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases II e III.



Fonte: Autor (2016).

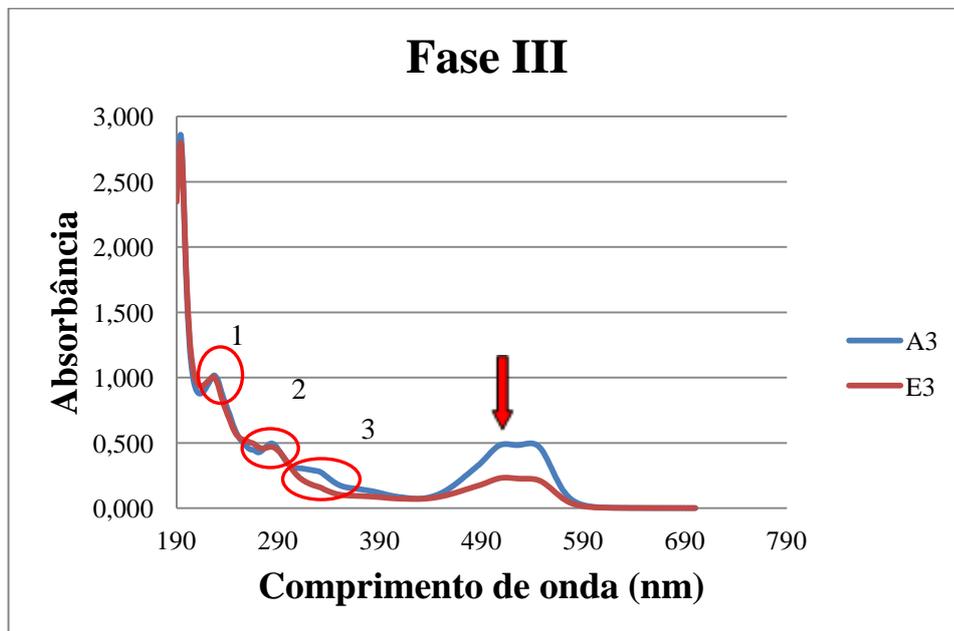
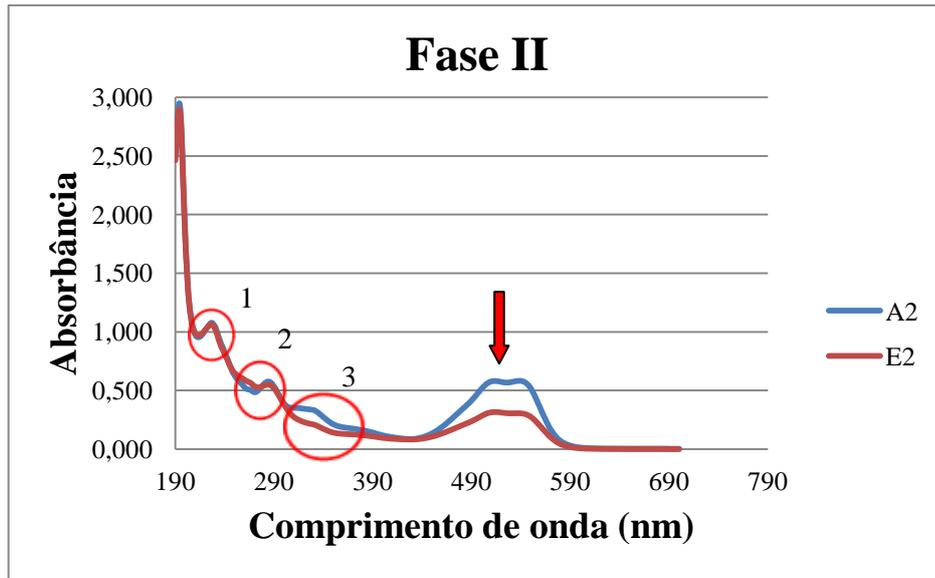
Como demonstrado em algumas pesquisas, sumarizadas por Field *et al.* (1995), a descoloração ou redução dos corantes azo em condições anaeróbias resulta na formação de aminas aromáticas (VAN DER ZEE, 2005). Muitos estudos também evidenciaram a parcial ou completa remoção de aminas aromáticas através de processo aeróbio (VAN DER ZEE, 2005).

De acordo com os relatos de Feng *et al.* (2000), que trabalharam com a redução e oxidação de azo corantes, o pico de absorção centrado em 310 nm (3) é característico do anel naftalênico, enquanto que o pico em 230 nm (1) é atribuído ao anel benzênico, ambas as estruturas presentes no corante, e a divergência entre os picos pode ser atribuída à proximidade entre os grupos. Pinheiro (2004) apresenta em seu trabalho que os possíveis espectros de absorção para anilina são 196, 230 e 280 nm, podendo ser esta, umas das aminas formadas na redução do corante azo, conforme mostrado na **Tabela 5.3**. Em reatores EGSB em fluxo contínuo, detectou-se a presença da amina aromática anilina, produto esperado da redução do corante azo RR2 (DOS SANTOS, 2005 *apud* BRAÚNA, 2009).

A **Figura 5.3** apresenta um exemplo do espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante as Fases II e III. O trabalho de Feng *et al.* (2000), evidencia que, após o processo redutivo, surge um intenso pico em 260 nm (2) que atribuíram ao benzeno multi-substituído (ex. ácido benzeno dicarboxílico), produzido pela quebra do anel naftalênico. Entretanto, no presente trabalho, esse pico apareceu antes da redução do corante. O trabalho de Feng *et al.* (2000) também mostra que quando as ligações azo não são destruídas, mas apenas hidrogenadas (Ar – NH – NH – Ar'), surge um pico de absorção em 245 nm. A inexistência desse pico no espectro de absorção deste experimento (**Figura 5.3**) confirma a quebra completa das ligações azo (FENG, 2000 *apud* SOUZA, 2006).

Observa-se através dos espectros de absorção que há uma queda na absorbância na região visível, em torno do comprimento de onda de 513 nm (seta vermelha), indicando que houve uma redução na concentração de corante (**Figura 5.3**). Observa-se ainda que o RR2 possui três picos de absorção, 230 nm (1), 260 nm (2) e em torno de 310 nm (3). Esses resultados estão compatíveis com os encontrados por Feng *et al.* (2000). Ainda, verifica-se que em torno do comprimento de onda 310 nm houve uma redução na absorbância, indicando que muito provavelmente houve uma redução na concentração de produtos que possuem anel naftalênico, todavia não foram encontrados trabalhos que indicassem que este foi quebrado durante a redução do corante. A **Figura 5.4** mostra o mecanismo de degradação do corante RR2 proposto por Feng *et al.* (2000).

Figura 5.3 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante as Fases II e III.



Fonte: Autor (2016).

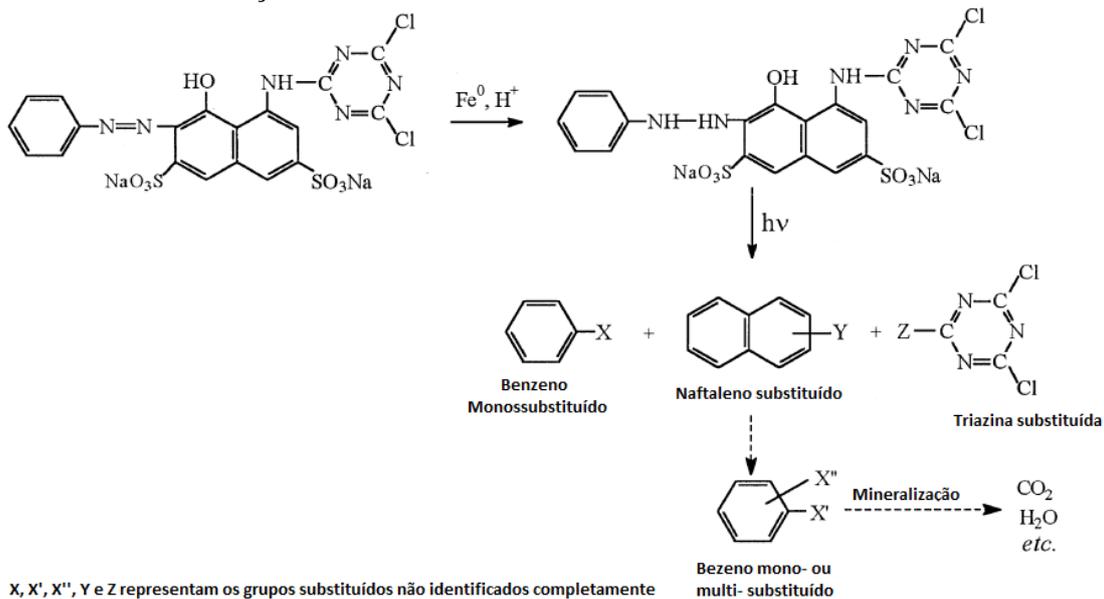
Tabela 5.3 – Principais regiões de absorção no UV-visível para algumas aminas aromáticas.

Aminas Aromáticas		Principal região de absorção (nm)			
Derivados da Anilina					
Anilina	196		230		281
Íon anilínio	196-206		239-260		
m – fenilenodiamina		211	238		289
o- fenilenodiamina		210	239		295
p-fenilenodiamina	197		241		305
p – nitroanilina			229		297-310
ácido sulfanílico	191	215		258- 269	
ion sulfanilato	199		249		
ácido metanílico			235	260-270	
2,4- diaminofenol		207			301
2,4- diaminofenol anion		213	244		315
2,6- diaminofenol		213			
2,6- diaminofenol anion			220		291
2-Aminoresorcinol		205	234		271
2-Aminoresorcinol	198		225-230		
o- metoxianilina			238		
p –metoxianilina			234		297
p – Cloroanilina			242		
2,3 –dicloroanilina			236		
m –metilanilina			234		284
Ácido 5 -aminossalicílico					325
m - trifluorometilanilina			235		
Difenil Aminas					
4- aminodifenil				270-280	

Benzidina				280-290		
Derivados Naftil aminas						
-1-Naftilamina	211		242			320-327
-1-Naftilamina cátion	219-220			260-289		340
2-Naftilamina	213		237		272-291	
2-Naftilamina cátion		220		267- 283		
4-nitro-1-naftilamina				247-259		406
1-amino-2-naftol-4-ácido sulfônico	217		242		310	345

Fonte: Adaptado de Pinheiro (2004).

Figura 5.4 – Mecanismo de degradação do corante Reactive Red 2 durante tratamento com pó de ferro e fotoxidação.



Fonte: Adaptado de Feng (2000).

A adição de baixas concentrações de oxigênio pode favorecer a degradação inicial dos compostos, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos podem utilizar oxigênio para introduzir grupos hidroxila no anel aromático como nas rotas aeróbias clássicas, facilitando posteriormente sua clivagem por meio de rotas metabólicas anaeróbias (FUCHS, 2008).

A microaeração iria influenciar na mineralização das aminas, facilitando a quebra do anel aromático, logo no espectro de absorção deveria ser evidente a redução da absorbância nos picos representativos das aminas entre afluente e efluente.

A impossibilidade de evidenciar a formação e mineralização das aminas nas duas fases II e III pode ser atribuída à baixa eficiência de remoção de corante nessas fases e, conseqüentemente, reduzida produção das aminas no sistema. Por isso, buscou-se aumentar a eficiência de remoção de cor e, conseqüentemente, a formação das aminas a fim de evidenciar o efeito da microaeração na degradação do corante RR2.

5.2. Avaliação da remoção de corante sob condições anaeróbias e microaeróbias na presença de AQDS

A fim de aumentar a remoção de cor e, conseqüentemente, a formação de aminas, adicionou-se 25 μM do mediador redox AQDS (fase IV), na razão de 1ml/L de alimentação. O mediador redox promove a transferência de elétrons nas reações químicas e microbiológicas, aumentando a cinética da reação de redução e, conseqüentemente, as taxas de descoloração (COSTA *et al.*, 2010; FIRMINO, 2009).

O aumento da eficiência de remoção de cor foi quase que imediato, obteve-se uma remoção média de cor de 82,50% (**Tabela 5.3**), em torno de 30% a mais em relação à etapa anterior ($p < 0,001$). O resultado é semelhante ao obtido por Dos Santos, Cervantes e van Lier (2007a), que utilizaram reatores EGSB (TDH = 10h) na descoloração do corante azo *Reactive Red 2* na concentração de 1,25 g/L.dia. No trabalho citado, o reator era suplementado com 25 μM do mesmo mediador redox e atingiu uma eficiência média de descoloração de 88%, enquanto apenas 56% foram obtidos pelo reator livre de AQDS.

A remoção de cor sob condições anaeróbias na presença dessas substâncias se dá em duas fases: a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; e a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a conseqüente regeneração dos mediadores redox (DOS SANTOS, 2007a).

Durante a etapa V, com retirada da microaeração no sistema, o comportamento do sistema foi similar ao da etapa anterior ($p = 0,214$). Nessa fase a remoção de cor foi de 81,88% e o desvio padrão de 3%, um decréscimo de menos de 1%, conforme observado na **Tabela 5.4**. Esperava-se que a retirada de baixas concentrações de oxigênio pudesse dificultar a degradação inicial dos compostos, conforme discutido no tópico 5.1 (FUCHS, 2008). A **Figura 5.5** mostra a evolução da eficiência de remoção nas duas fases.

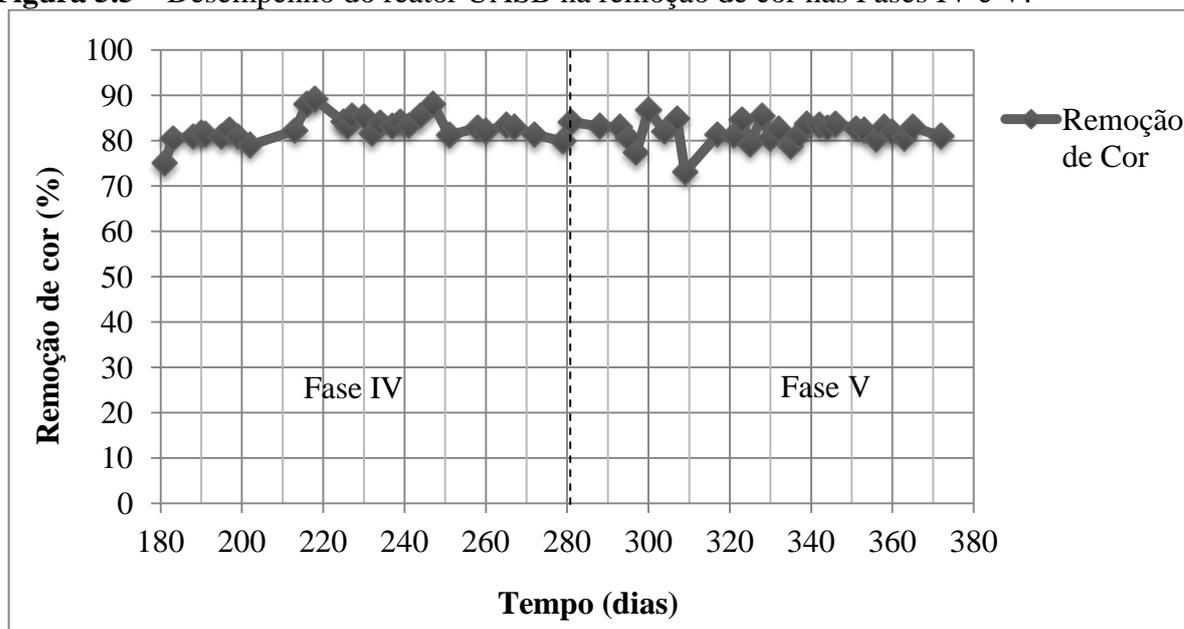
Assim, para as condições aplicadas neste experimento, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração do reator UASB quanto ao desempenho na descoloração e na mineralização do efluente sintético utilizado no presente estudo.

Tabela 5.4 – Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.

Período	IV	V
Cor afluente (mg/L)	48 (3)	45 (4)
Cor efluente (mg/L)	8 (1)	8 (1)
Remoção de cor (%)	82,50 (3,09)	81,88 (2,57)

Fonte: Autor (2016).

Figura 5.5 – Desempenho do reator UASB na remoção de cor nas Fases IV e V.



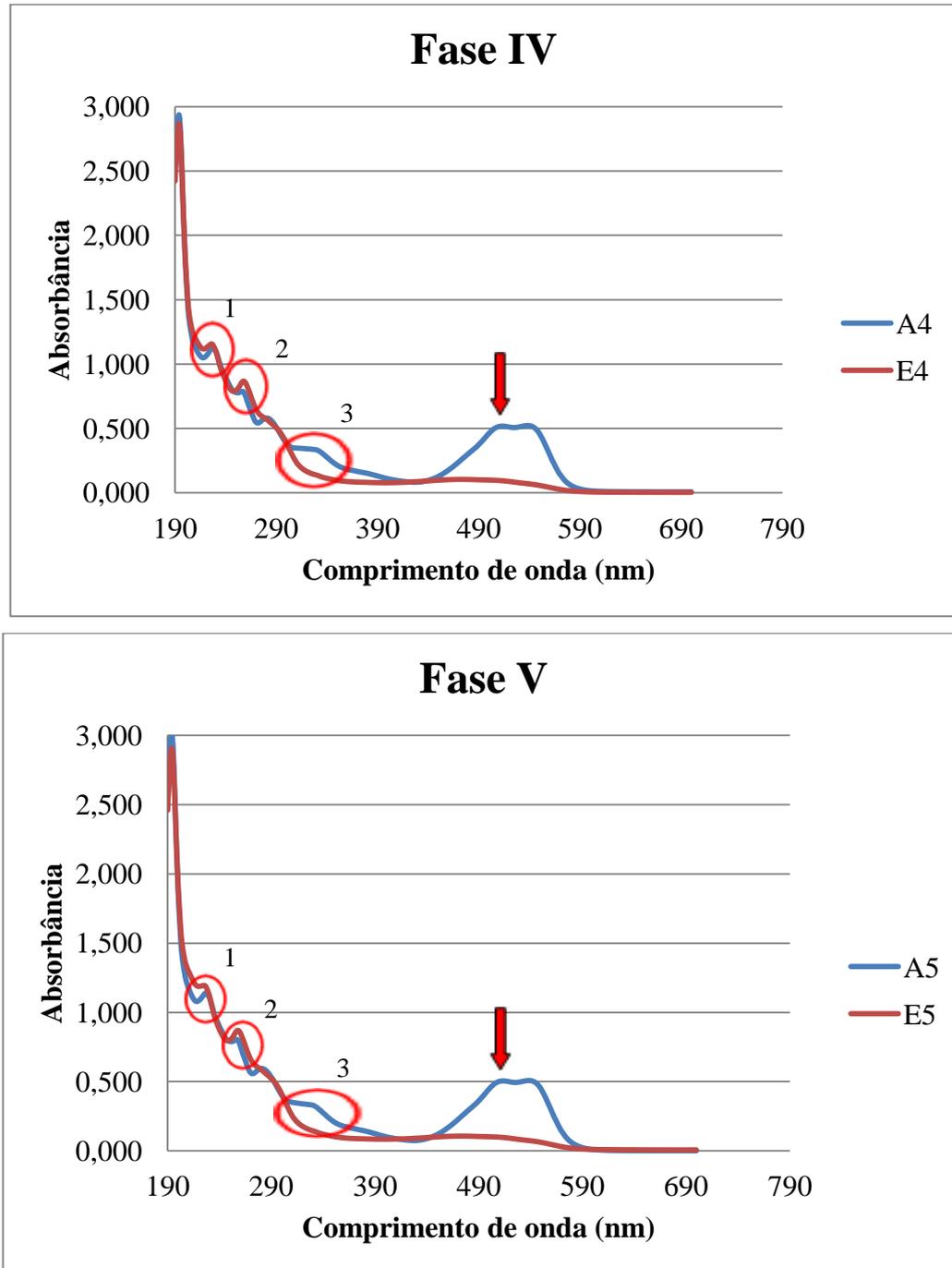
Fonte: Autor (2016).

A **Figura 5.6** mostra o espectro de absorção para as fases IV e V, observa-se que há uma queda na absorbância na região em torno do comprimento de onda 513 (seta vermelha) semelhante para as duas fases, porém a diferença é maior se comparada às duas fases anteriores, indicando que houve uma maior redução na concentração de corante.

Em relação aos picos formados, não houve diferenças significativas entre as fases IV e V, todavia em relação às fases II e III houve uma maior absorbância nos picos 1 e 2, indicando maior formação desses compostos, e no pico 3 (anel naftalênico) houve maior diferença entre as absorbância do afluente e efluente. A **Figura 5.7** mostra o aspecto do efluente obtido em cada fase do experimento, assim como o aspecto do afluente utilizado na alimentação do reator.

Novamente, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração na formação e mineralização das aminas na redução do corante. Por isso, foram realizados testes em batelada a fim de avaliar se as aminas estavam sendo formadas e mineralizadas dentro do próprio reator devido ao elevado tempo de detenção hidráulica (24 horas).

Figura 5.6 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante as Fases IV e V.



Fonte: Autor (2016).

Figura 5.7 – Aspecto do efluente obtido em cada fase do experimento.



Fonte: Autor (2016).

5.3. Avaliação da Remoção de Corante sob condições Anaeróbias e Microaeróbias na Presença de AQDS Através de Reator Operado em Batelada

Visto que não foi possível identificar o efeito da microaeração na remoção de cor de corante durante o experimento em fluxo contínuo, foi realizado um teste em batelada a fim de verificar se o processo de degradação ocorria de modo diferenciado dentro do reator. Haja vista que o TDH pode ser considerado elevado, trabalhou-se com a hipótese de formação e mineralização das aminas nas condições anaeróbias e microaeróbias.

Durante esse teste foram realizadas as varreduras das amostras efluentes em período pré-estabelecido, em geral, com variação de 1 hora e duração total de 10 horas para cada batelada. Dos resultados obtidos, para condições anaeróbias, observa-se que no tempo de 3 horas (180 minutos) ocorre o pico de formação de algum composto que possui anel benzênico (pico 230 nm). Logo após esse período, começa a ocorrer uma queda desse pico até se igualar ao afluente, conforme pode ser verificado na **Figura 5.8**.

Esse comportamento mostra que, muito provavelmente, dentro do reator estava ocorrendo a formação e mineralização de algum composto formado na degradação do corante RR2. A eficiência de remoção de 73,5% obtida no período de 10 horas é próxima da eficiência média obtida na fase IV (82,50%), evidenciando que é possível obter a mesma remoção com um TDH menor.

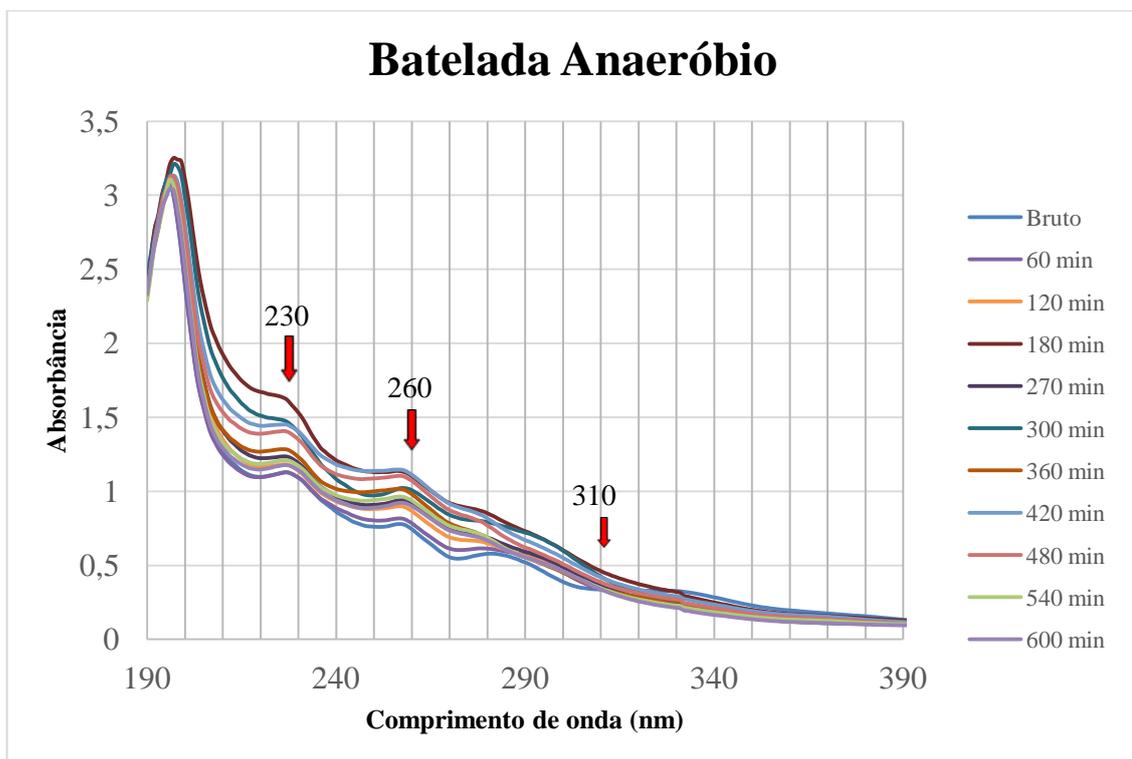
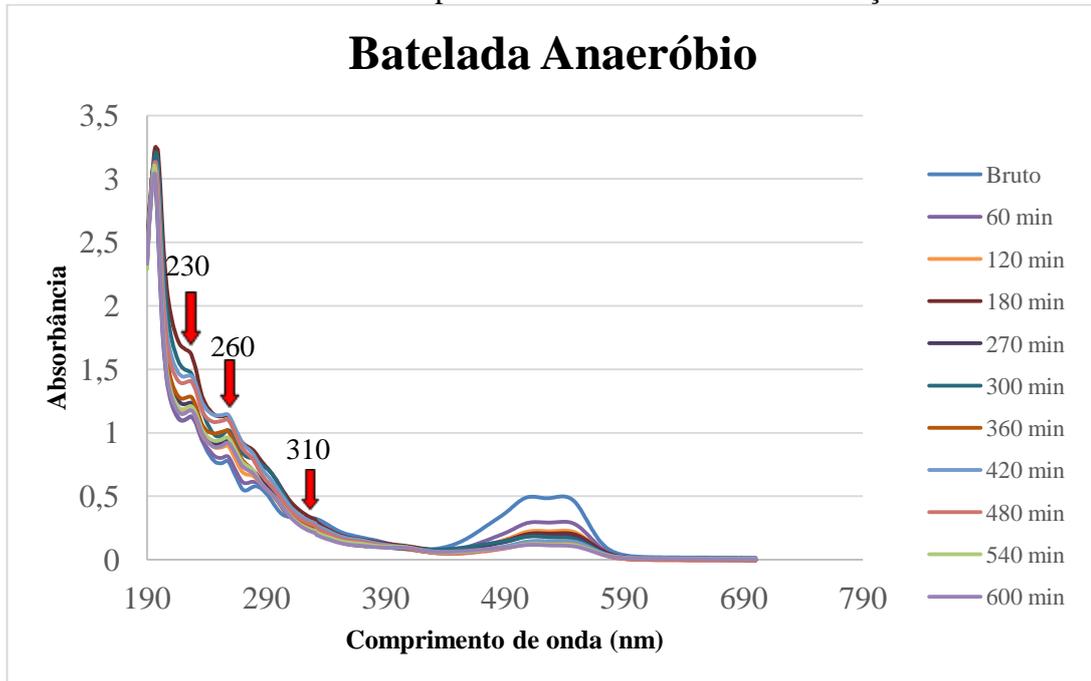
Com o espectro obtido, muito provavelmente, há formação e mineralização de aminas dentro do reator, pois se observa que as absorvâncias nos comprimentos de onda 230, 260 e 310 nm sofrem uma elevação e com o passar do tempo uma queda.

Para condições microaeróbias, o comportamento dos espectros foi semelhante às condições anaeróbias (**Figura 5.9**), porém o pico de formação no comprimento de onda 230 nm ocorreu no tempo de 5 horas (300 minutos), duas horas mais tarde comparando com o ocorrido sob condições anaeróbias.

Além disso, apesar de as eficiências de remoção obtidas nessas duas fases serem semelhantes (TDH = 24 horas), 82,50% e 81,88% para as fases IV e V, respectivamente, a evolução da remoção não ocorre do mesmo modo, conforme pode ser observado na **Figura 5.10**. Sob condição anaeróbia, no tempo de 10 horas foi possível obter uma eficiência próxima à obtida no tempo de 24 horas, entretanto, para a condição microaeróbia, nesse mesmo tempo, a eficiência foi 66,7%.

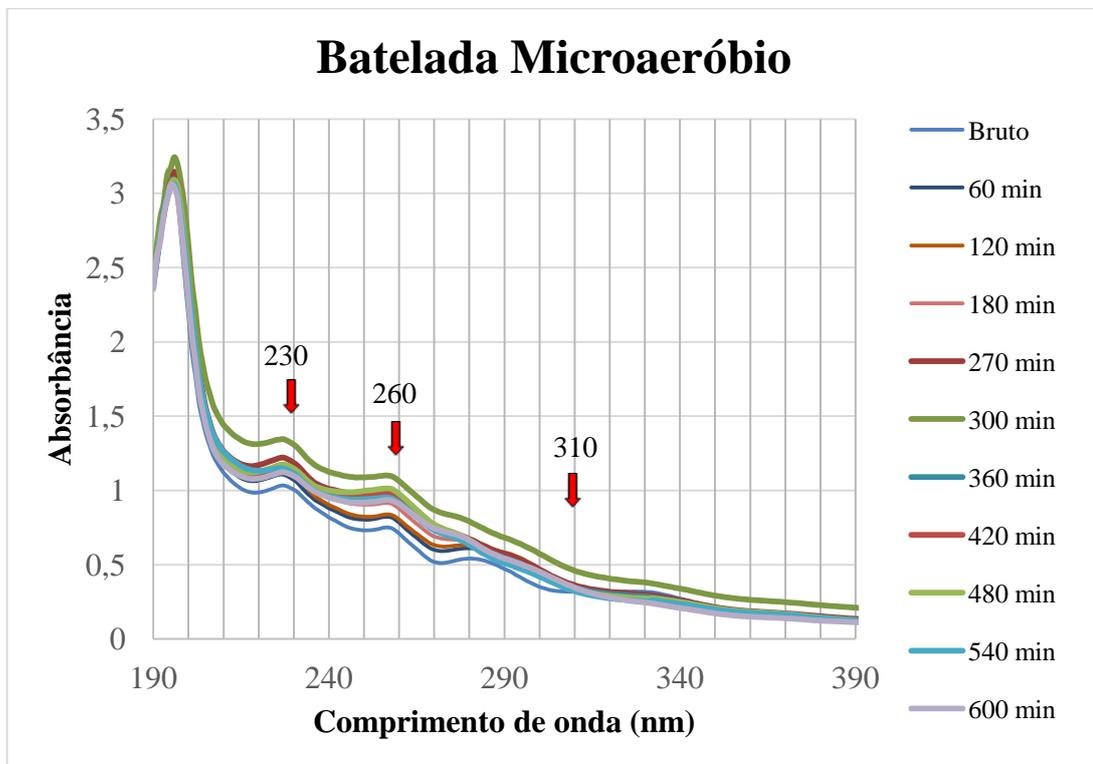
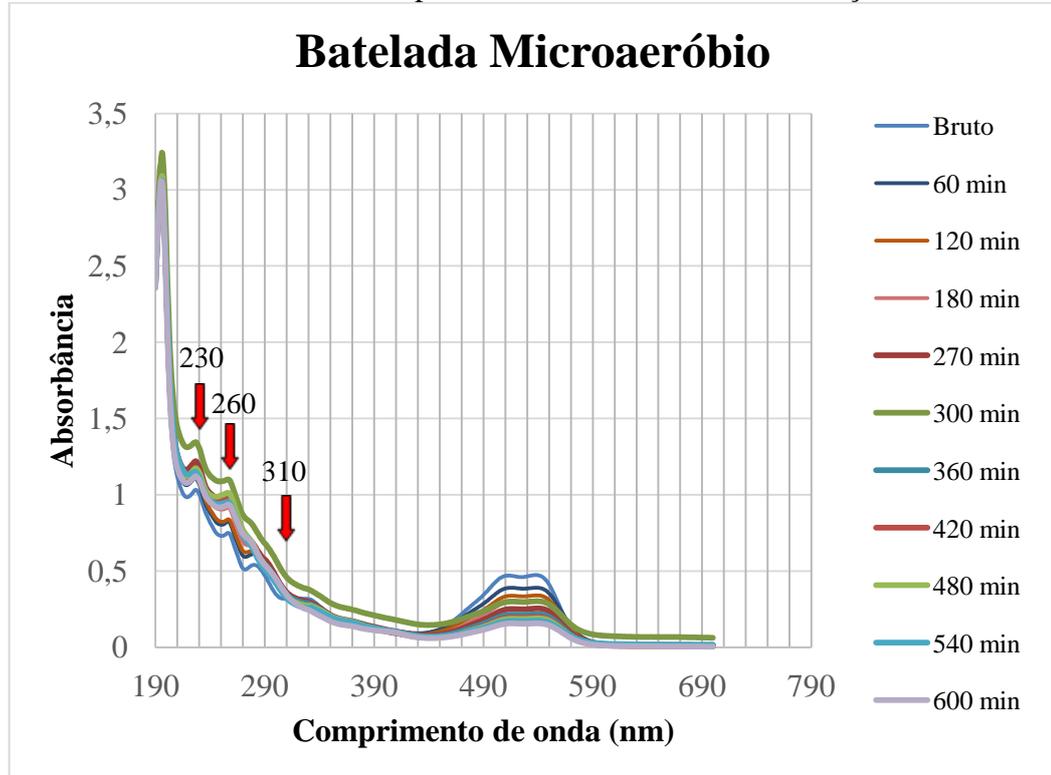
Esse resultado é aproximadamente 15% menor do que o obtido no TDH de 24 horas (81,88%). Não foi possível dar continuidade ao experimento a fim de evidenciar em que tempo seria obtida eficiência de remoção semelhante à obtida com TDH utilizado no experimento, pois seria necessário análise por um período de 24 horas, não havendo condições operacionais para tanto.

Figura 5.8 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante os experimentos em batelada em condições anaeróbias.



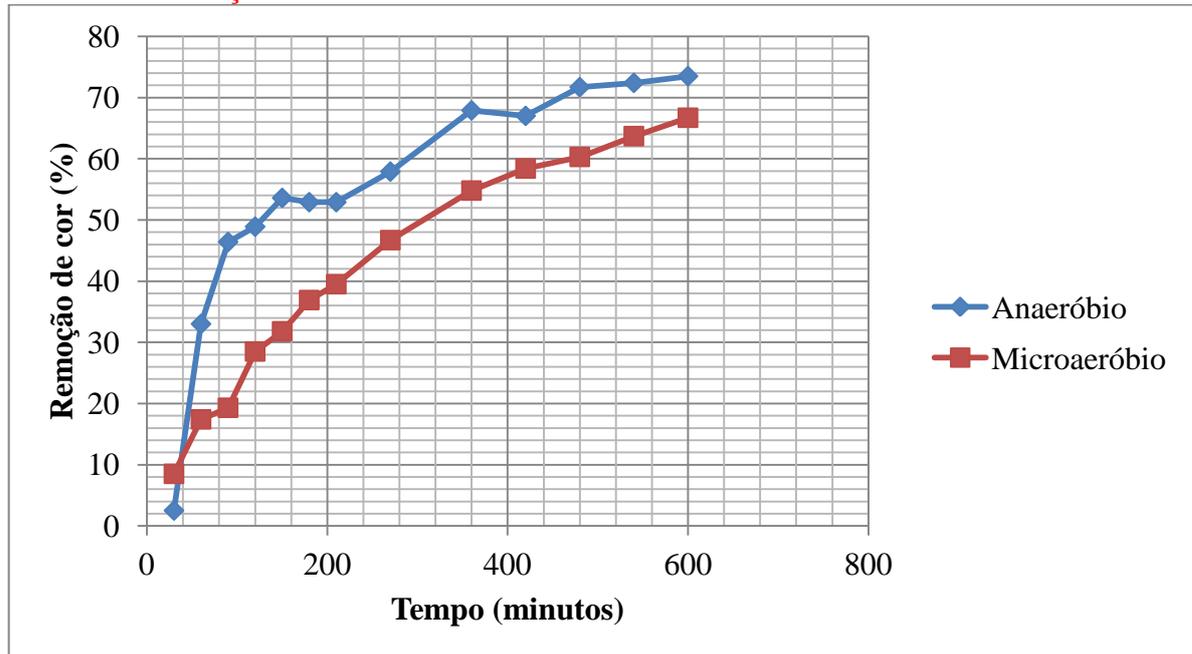
Fonte: Autor (2016).

Figura 5.9 – Espectro obtido após a varredura do afluente e efluente ao reator UASB contendo o corante RR2 durante os experimentos em batelada em condições microaeróbias.



Fonte: Autor (2016).

Figura 5.10 – Eficiências de remoção de cor do corante RR2 obtidas nos experimentos em batelada em condições anaeróbia e microaeróbia.



Fonte: Autor (2016).

5.4. Remoção de DQO e Estabilidade Operacional dos Sistemas Anaeróbios e Microaeróbios

Na **Tabela 5.5** podem ser observados os valores médios de alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV), pH e da relação AGV/AT.

Tabela 5.5 – Síntese dos resultados obtidos durante o experimento.

Período	I	II	III	IV	V
pH	7,16 (0,2)	7,25 (0,4)	7,62 (0,33)	7,85 (0,26)	7,59 (0,16)
AT	827 (139)	854	786(23)	820	676 (32)
AGV/AT	0,12 (0,06)	0,2	0,06 (0,02)	0,23	0,16 (0,07)

Fonte: Autor (2016).

Os valores médios de pH dos efluentes dos reatores variaram de 7,16 a 7,85 estando próximos da faixa (6,6-7,4) recomendada por Chernicharo (2007) para um bom desempenho de reatores anaeróbios. Esses resultados estão, ainda, de acordo com o indicado por Pearce *et al.* (2003), os quais afirmam que o pH ótimo para remoção de cor é, geralmente, um valor neutro ou levemente alcalino e que as taxas de remoção de cor tendem a decrescer rapidamente em valores de pH bastante ácidos ou bastante alcalinos. Valores de pH acima de 8 e abaixo de 6 podem inibir por completo micro-organismos formadores de metano (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994 *apud* BRAÚNA, 2009).

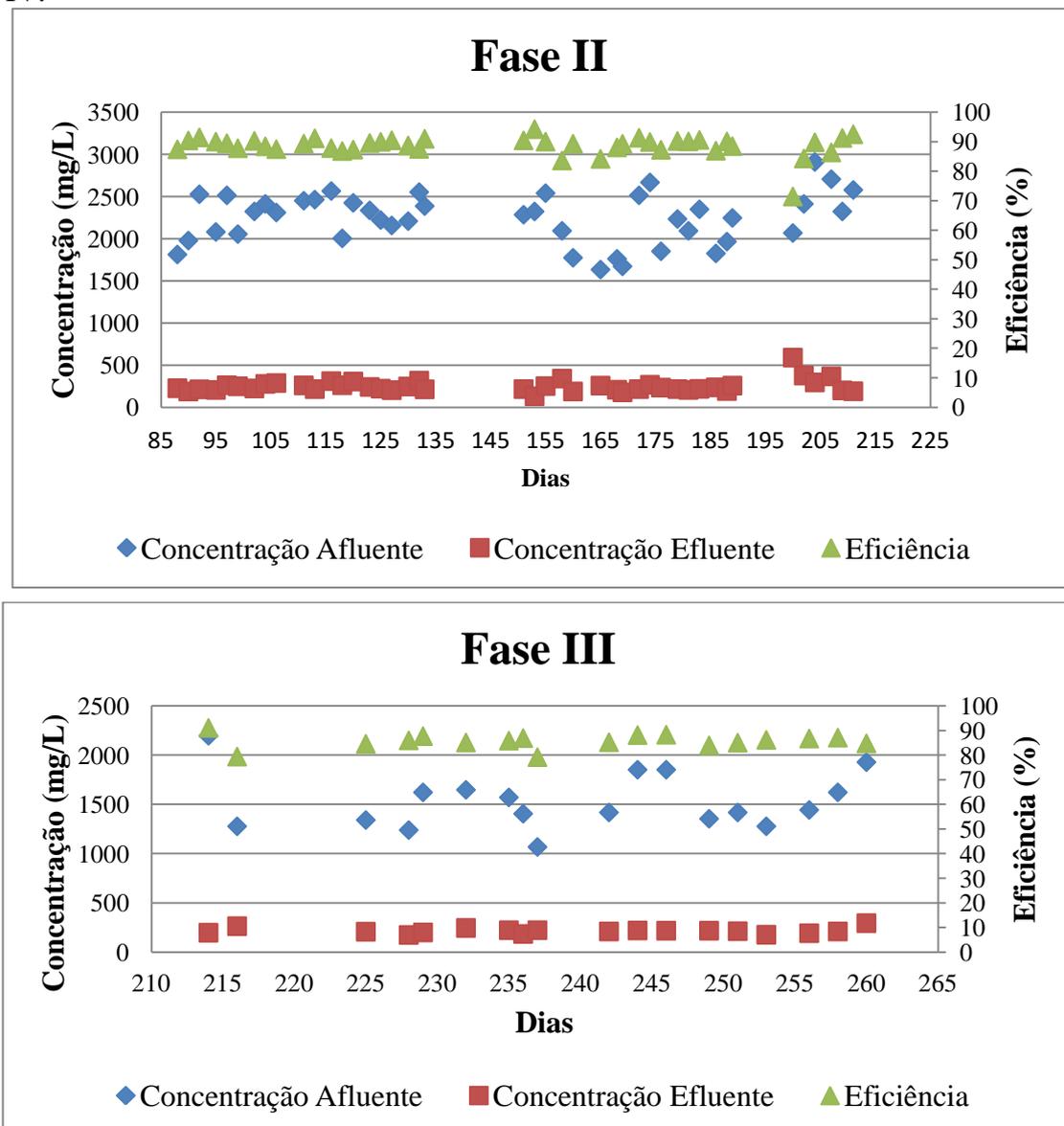
Os reatores apresentaram valores médios de AGV/AT abaixo de 0,4 durante todo o experimento. Logo, a partir desses resultados, supõe-se que a alcalinidade total de todos os reatores foi suficiente para garantir a neutralização dos AGV não consumidos pelos microrganismos metanogênicos, evitando a acidificação dos reatores, o que comprometeria o seu desempenho (FIRMINO, 2009).

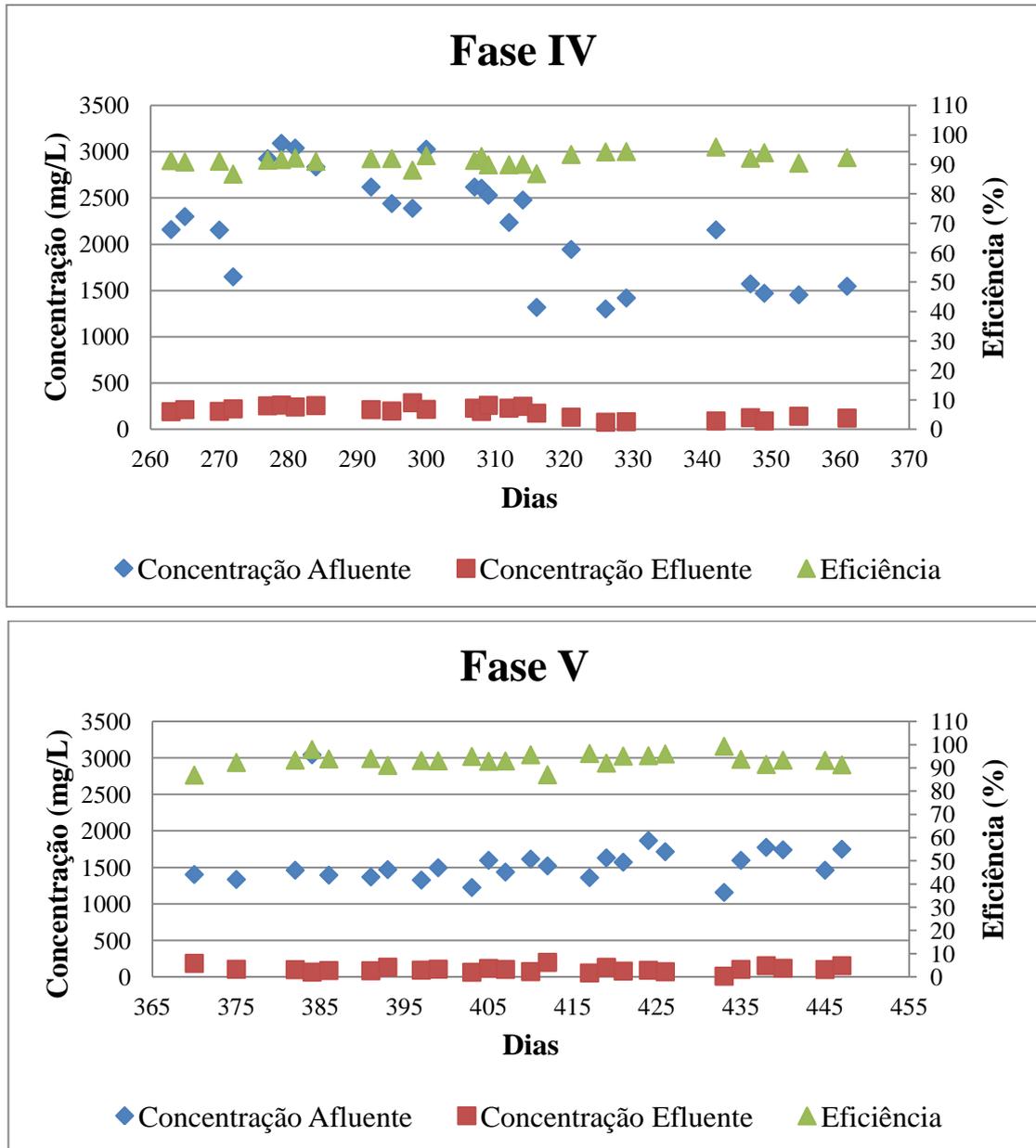
Ainda em relação à alcalinidade total, é conveniente lembrar que o tampão bicarbonato de sódio (NaHCO₃) era adicionado na proporção de 1 g para cada litro de alimentação. Portanto, isso justifica a grande variação dos valores de alcalinidade observada em algumas etapas do experimento com o efluente sintético. No entanto, essa variação não é um problema, já que Isik e Sponza (2005), ao investigarem a influência da alcalinidade no processo de descoloração do corante CR em reator UASB, não encontraram qualquer evidência da relação entre a alcalinidade e as eficiências de remoção de cor desse corante (FIRMINO, 2009).

A **Figura 5.11** e **Tabela 5.6** apresentam os valores médios de DQO afluente e efluente dos sistemas anaeróbios e microaeróbios, com e sem adição de AQDS, assim como seu

desempenho quanto à remoção de DQO. É necessário informar que não foi possível monitorar a produção de biogás das etapas posteriores à aclimação devido a problemas operacionais com o medidor de biogás. No entanto, foi feita análise qualitativa verificando a composição média do biogás gerado no reator UASB durante o período de operação através de cromatografia gasosa, conforme especificado no tópico 4.5. Os dados obtidos se encontram na **Tabela 5.7**.

Figura 5.11 – Desempenho do reator UASB em termos de remoção de DQO durante as Fases II a IV.





Fonte: Autor (2016).

Tabela 5.6 – Desempenho do reator UASB em termos de remoção de DQO durante as Fases I a V.

Período	I	II	III	IV	V
DQO afluente (mg/L)	2328 (128)	2248 (242)	1529 (214)	2100 (236)	1572 (208)
DQO efluente (mg/L)	159 (37)	251 (48)	228 (21)	195 (63)	101 (30)
Remoção de DQO (%)	93 (1)	89 (3)	86 (3)	90 (5)	93 (3)

Fonte: Autor (2016).

Tabela 5.7 – Composição do biogás gerado no reator UASB.

Gás	Percentual no biogás
O ₂	0,0%
N ₂	7,6%
CH ₄	83%
CO ₂	9,5%
NH ₃	0,0%
H ₂ S	0,0%

Fonte: Autor (2016).

Observa-se que em relação à fase de aclimação houve uma redução na remoção de DQO de 93% para 89%, possivelmente pelo efeito tóxico do corante e dos subprodutos da sua redução (aminas aromáticas) sobre a microbiota metanogênica. O efeito da toxicidade pode não ter sido mais evidente devido à biodegradabilidade do substrato doador de elétrons (FIRMINO, 2009).

Supõe-se que o etanol seja um substrato facilmente degradado pelo lodo anaeróbio empregado nesta pesquisa, já que é proveniente de uma ETE de uma cervejaria. Logo, é provável que o tempo de 24 horas (TDH do reator) tenha sido suficientemente longo para a degradação quase total do etanol nas concentrações utilizadas no experimento (FIRMINO, 2009).

Esta pesquisa obteve resultado semelhante à Somasiri *et al.* (2008), fazendo uso de reator UASB (TDH = 24 h), que obtiveram valores de eficiência de remoção de DQO superiores a 97% para esgoto sintético (partida do reator).

Com a adição da microaeração (Fase III), ocorreu novamente uma redução na eficiência de remoção de DQO de 89% para 86%. De acordo com Oliveira (2013) que utilizou microaeração na vazão 0,2 mL/min em reator UASB, usando etanol como fonte de matéria orgânica, não apresentou diferença significativa em relação à remoção de DQO.

Porém, em outros estudos (ZITOMER; SHROUT, 2000 *apud* OLIVEIRA, 2013; KHANAL; HUANG, 2003; DÍAZ *et al.*, 2010; JENICEK *et al.*, 2010) a adição da microaeração aumentou ligeiramente a remoção de DQO. Os autores atribuem esse efeito não só à complementação dos processos de oxirredução como também ao aumento da diversidade microbiana quando comparada a atividades estritamente anaeróbia. No caso do presente trabalho, a redução na remoção de matéria orgânica pode estar relacionada à redução da microbiota existente devido à adição de pequenas quantidades de oxigênio.

É importante lembrar que nas fases IV e V, o reator foi suplementado com o mediador redox AQDS (25 μM). Observa-se que houve um aumento na eficiência de remoção de 86% para 90%. O mesmo não foi observado por Firmino (2009), que encontrou eficiências praticamente idênticas para reator suplementado com AQDS (100 μM). Já Cervantes *et al.* (2001), durante a remoção do corante azo *Acid Orange 7* por meio de reator UASB (TDH = 6 h), relataram que a eficiência média de remoção de DQO passou de 80% para aproximadamente 87% com a introdução de 30 μM de AQDS no sistema. Em contraste, Albuquerque *et al.* (2005) observaram reduções nas taxas de remoção de DQO ao adicionar 0,05 mM do mediador redox AQS em um RBS anaeróbio-aeróbio que objetivava descolorir o corante azo *Acid Orange 7* (25 mg/L) na presença de 1150 mg/L de amido como substrato.

Na fase V, quando se retirou a microaeração mas com a dosagem de AQDS, houve um aumento da eficiência de remoção de 90% para 93%. Esse resultado foi semelhante ao que ocorreu entre as fases II e III, indicando que muito provavelmente a presença da microaeração causou um efeito ligeiramente negativo na remoção de matéria orgânica. **As diferenças apresentadas entre as fases do experimento em relação à remoção de DQO são estatisticamente diferentes, $p < 0,001$ para todas as fases.**

Finalmente, deve-se ressaltar que a DQO residual nas etapas II e III ainda era elevada, ultrapassando os limites permitidos, estabelecidos pela portaria nº 154/2002 da SEMACE para o lançamento de efluentes em corpos receptores. Logo, verifica-se que há a necessidade de um pós-tratamento para o efluente dos reatores anaeróbios/microaeróbios. Já para as fases IV e V, a DQO efluente foi dentro dos limites permitidos por lei.

A portaria 154 da SEMACE deve estar em consonância com a Resolução CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011, não podendo ser menos restritivas que estas. Por isso, atendendo a esse parâmetro da portaria estadual, deve-se atender também às resoluções federais.

Além disso, deve-se lembrar de que os subprodutos do processo de descoloração dos corantes são geralmente tóxicos, carcinogênicos ou, até mesmo, mutagênicos, como é o caso das aminas aromáticas produzidas pela redução dos corantes azo. Portanto, o pós-tratamento também deve ser responsável pela remoção ou completa mineralização desses compostos antes do lançamento, evitando danos ao ambiente e à saúde pública (FIRMINO, 2009).

6 CONCLUSÃO

Para as condições aplicadas neste experimento, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração no reator UASB quanto ao desempenho na descoloração e mineralização do efluente sintético utilizado no presente estudo. O aumento no desempenho de remoção foi devido à adição do mediador redox AQDS.

Apesar das eficiências de remoção sob condição anaeróbia e microaeróbia não apresentarem diferença significativa, o experimento em batelada com adição do mediador redox e sob as duas condições supracitadas mostrou que o comportamento do reator é diferente para as duas situações. Sob condição anaeróbia, maior remoção é obtida em menor tempo, apesar de no TDH adotado a remoção ser a mesma.

Por fim, os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos em outras pesquisas quanto à aplicação da tecnologia anaeróbia na remoção de corantes do grupo azo com e sem o uso de mediador redox. No entanto, é necessário uma etapa de pós-tratamento, visto que a remoção da cor desses sistemas ainda é insuficiente para padrões de descartes, além de não ocorrer a completa mineralização das aminas formadas.

7 RECOMENDAÇÕES

- ✓ Estudos mais aprofundados utilizando equipamentos que possibilitem a identificação qualitativa e quantitativa das aminas aromáticas formadas na degradação do corante RR2, por exemplo cromatografia líquida (HPLC);
- ✓ Experimento aumentando a vazão de aeração a fim de analisar se há alteração na mineralização das aminas e eficiência de remoção de cor;
- ✓ Análise da microbiota presente no lodo e impacto da microaeração e presença do mediador redox.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAR, S.T.; GORGULU, A.; KAYNAK, Z.; ANILAN, B. and AKAR, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 1, p. 26-34.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- ALINSAFI, A. et al. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes And Pigments*, [s.l.], v. 69, n. 1-2, p.31-39, jan. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.02.014. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0143720805001130?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 19 jan. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). Corantes e Pigmentos. Disponível em: http://abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp. Acesso em: 16 de jul. 2015
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (Brasil). IEMI lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/n/iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira>>. Acesso em: 05 dez. 2015.
- BALAPURE, Kshama; BHATT, Nikhil; MADAMWAR, Datta. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. *Bioresource technology*, v. 175, p. 1-7, 2015.
- BOTHEJU, D.EBAKKE, R. (2011) Oxygen Effects in Anaerobic Digestion – A Review. *The Open Waste Management Journal* 4(1), 1-19.
- BRAÚNA, CH.C.; MOTA, S.; SANTOS, A.B. Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e acceptor de elétrons nitrato. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [s.l.], v. 14, n. 2, p.275-284, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s1413-41522009000200015.
- BROADBENT, A. D. Basic Principles of Textile Coloration. Bradford: Society of Dyers and Colourist, 2001. 579p.
- BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. *Water SA*, v. 24, n. 1, p. 49-56, 1998.
- CARLIELL, C.M.; BARCLAY, S.J.; NALDOO N.; BUCKLEY, C.A.; MULHOLLAND, D. A.; SENIOR, E. Microbial descolourisation of a reactive azo dye under anaerobic condition. *Water SA*, v. 21, p. 61-69, 1995.

- CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. *Water Science and Technology*, v. 44, p. 123-128, 2001.
- CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias* v. 5, 2a ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007. 380p.
- CIRNE, D.G., ZEE, F.P., FERNANDEZ-POLANCO, M.EFERNANDEZ-POLANCO, F. (2008) Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 7(2), 93-105.
- CONAMA. Resolução nº. 357/2005 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2005.
- CONAMA. Resolução nº. 430/2011 – Padrões de lançamento de efluentes. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2011.
- COSTA, M.C. Aspectos químicos e biológicos envolvidos na remoção de cor de corantes têxteis sob condições anaeróbias na presença de mediadores redox. 2010. 174p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- COSTA, M.C. et al. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 101, n. 1, p.105-110, jan. 2010a. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.015. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0960852409010220?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 14 jan. 2016.
- DIAZ, I., LOPES, A.C., PEREZ, S.I.e FDZ-POLANCO, M. (2010) Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology*.
- DOS SANTOS, A.B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, p. 253-259, 2005a.
- DOS SANTOS, A.B. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005b.
- DOS SANTOS, A.B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J.B. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, p. 102-108, 2007a.

- DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2369-2385, 2007b.
- DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; YAYA-BEAS, R. E.; VAN LIER, J. B. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 33, p. 942-951, 2003.
- DOS SANTOS, A. B.; TRAVERSE, J., CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 89, p. 42-52, 2005.
- DURAN, U., MONROY, O., GOMEZ, J. e RAMIREZ, F. (2008) Biological wastewater treatment for removal of polymeric resins in UASB reactor: influence of oxygen. *Water Science & Technology* 57(7), 1047-1052.
- ERDEN, E.; KAYMAZ, Y. and PAZARLIOGLU, N.K. (2011). Biosorption kinetics of a direct azo dye Sirius Blue K-CFN by *Trametes versicolor*. *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 14, no. 2. <http://dx.doi.org/10.2225/vol14-issue2-fulltext-8>.
- FENG, Wu; NANSHENG, Deng; HELIN, Hua. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*, [s.l.], v. 41, n. 8, p.1233-1238, out. 2000. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0045-6535(99)00538-x. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S004565359900538X?httpAccept=text/xml>> . Acesso em: 08 jan. 2016.
- FIELD, J.A. *et al.* Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 97, n. 1, p. 47-77, 1995.
- FIRMINO, P.I.M.; SILVA, M.E.R.; CERVANTES, F.J.; DOS SANTOS, A.B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, p. 7773-7779, 2010.
- FIRMINO, P.I.M. Remoção de cor de corantes de afluentes sintéticos e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox. 2009. 115p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- FIRMINO, P.I.M. Tratamento Anaeróbio e Microaeróbio de Águas Sintéticas Contaminadas com Btex. 2013. 183p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Aplicação de enzimas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. *Química Têxtil*, n. 85, p. 24-31, 2006.
- FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1125, n. 1, p. 82-99, 2008.

- GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Quím. Nova* [online]. 2000, vol.23, n.1, pp. 71-78. ISSN 1678-7064
- HAO, J. O.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v 30:4, p 449-505, 2000. DOI: 10.1080/10643380091184237
- HULSHOFF POL, L.W., LENS, P.N.L., STAMS, A.J.M.ELETTINGA, G. (1998) Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9(3/4), 213-224.
- HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. 2003
- ISIK, M; SPONZA, D. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 96, n. 5, p.633-643, mar. 2005. Elsevier
- JANSSEN, A.J.H., LETTINGA, G.EDE KEIZER, A. (1999) Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur - Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 151(1-2), 389-397.
- JENICEK, P., KOUBOVA, J., BINDZAR, J.e ZABRANSKA, J. (2010) Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. *Water Science & Technology* 62(2), 427-434.
- JOHANSEN, J.E.e BAKKE, R. (2006) Enhancing hydrolysis with microaeration. *Water Science & Technology* 53(8), 43.
- KHANAL, S.K.e HUANG, J.-C. (2003) ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Research* 37(9), 2053-2062.
- LTDA, Obiettivobrasil Editora (Ed.). O setor têxtil no Brasil. Disponível em: <[http://www.obiettivobrasil.com.br/pt-BR/news/pesquisas/O setor têxtil no Brasil](http://www.obiettivobrasil.com.br/pt-BR/news/pesquisas/O_setor_têxtil_no_Brasil)>. Acesso em: 05 dez. 2015.
- MENDA, M. *Corantes e Pigmentos*, 2011. Disponível em: http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos. Acesso em: 16 de jul. 2015.
- OLIVEIRA, Carla Jamile Sobreira de. Avaliação da Microaeração na Eficiência, Estabilidade Operacional, Qualidade do Biogás e Controle de Odor em Sistemas Anaeróbios de Tratamento. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- PEARCE, C. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes And Pigments*, [s.l.], v. 58, n. 3, p.179-196, set. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0143-7208(03)00064-0. Disponível em: <[http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0143-7208\(03\)00064-0?httpAccept=text/xml](http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0143-7208(03)00064-0?httpAccept=text/xml)>. Acesso em: 13 Jan. 2016.

- PINHEIRO, H.m.; TOURAUD, E.; THOMAS, O.. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes And Pigments*, [s.l.], v. 61, n. 2, p.121-139, maio 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.dyepig.2003.10.009. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0143720803002092?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 fev. 2016.
- PORPATHAM, E., RAMESH, A.ENAGALINGAM, B. (2008) Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel* 87(8-9), 1651-1659.
- REACTIVE red 2 (CAS 17804-49-8). Disponível em: <<http://www.scbt.com/datasheet-215800-reactive-red-2.html>>. Acesso em: 10 jan. 2016.
- RODRIGUES, T.A. Estudo da Interação Biosortiva entre o Corante Reativo Procion Blue MXG, e as Linhagens CCB 004, CCB 010 e CCB 650 de *Pleurotus ostreatus* Paramorfogênico. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
- SEMACE. Portaria nº 154, de 2002 - Padrões e Condições Para Lançamento de Efluentes Líquidos Gerados Por Fontes Poluidoras. Superintendência Estadual do Meio Ambiente, 2002.
- SILVA, M.E.R. Tratamento Anaeróbico de Efluentes Contendo Corantes e Estudos de Pós-Tratamento e Ecotoxicidade. 2011. 183p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- SOMASIRI, W.; LI, X.; RUAN, W.; JIAN, C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3692-3699, 2008.
- SOUZA, C.R.L. Degradação de Corantes Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados Envolvendo Ferro Metálico. 2006. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 56, p. 69-80, 2001.
- SYNTHETIC DYES. Disponível em: <<http://www.dyes-pigments.com/synthetic-dyes.html>>. Acesso em: 10 Jan. 2016.
- TANG, Y., SHIGEMATSU, T., IKBAL, MORIMURA, S.EKIDA, K. (2004) The effects of micro-aeration on the phylogenetic diversity of microorganisms in a thermophilic anaerobic municipal solid-waste digester. *Water Research* 38(10), 2537-2550.
- TUNISSI, J. L.; ALEM SOBRINHO, P. Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbico-aeróbico. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaia y Ambiental, 2002, Cancun. Cd XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaia y Ambiental, 2002

- VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – A short review of bioreactor studies. *Water Research*, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
- VAN DER ZEE, F.P., VILLAVERDE, S., GARCIA, P.A.EFDZ-POLANCO, F. (2007) Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. *Bioresource Technology* 98(3), 518-524.
- VAN DER ZEE, F.P; LETTINGA, G.; FIELD, J.A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, v.44, p.1169-1176, 2001.
- VIANA, F.L.E. A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades. Fortaleza, Banco do Nordeste. 2005. 16p.
- VIANA, F.L.E.; ROCHA, R.E.V.; NUNES, F.R.M. A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. *Revista Produção Online*, [s.l.], v. 8, n. 3, 6 out. 2008. Associação Brasileira de Engenharia de Produção - ABEPRO. DOI: 10.14488/1676-1901.v8i3.132
- WORLD TRADE ORGANIZATION. *International Trade Statistic 2014*. Geneva, 2014. 53 p
- ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Revista Ciência Hoje*. v 29. Nº 174. P, 2001.
- ZITOMER, D.H.ESHROUT, J.D. (2000) High-Sulfate, High-Chemical Oxygen Demand Wastewater Treatment Using Aerated Methanogenic Fluidized Beds. *Water Environment Research* 72(1), 90-97.