UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS

OSMAR LUIZ MOREIRA PEREIRA FONSECA DE MENEZES

INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO DESCONTÍNUA SOBRE A REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTES CONTENDO CORANTE AZO

RECIFE
2016

OSMAR LUIZ MOREIRA PEREIRA FONSECA DE MENEZES

INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO DESCONTÍNUA SOBRE A REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTES CONTENDO CORANTE AZO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Sávia Gavazza dos Santos Pessôa

RECIFE
2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

M541i Menezes, Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de.
Influência da microaeração descontínua sobre a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes contendo corante azo./ Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de - 2017.
71folhas, Il.; Tab.; Abr. e Sigl.

Orientador: Prof.ª Dr.ª Sávia Gavazza dos Santos Pessôa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Aminas Aromáticas. 3. Corantes Azo. 4. Efluente têxtil. 5. Microaeração. 6. Processo anaeróbio-aeróbio. 7. Reatores em bateladas sequenciais. I. Santos Pessôa, Sávia Gavazza Dos(Orientadora)

UFPE

624 CDD (22. ed.) BCTG/2017-97

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

INFLUÊNCIA DA MICROAERAÇÃO DESCONTÍNUA SOBRE A REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA DE EFLUENTES CONTENDO CORANTE AZO

defendida por

Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de Menezes

Considera o candidato APROVADO

Recife, 20 de janeiro de 2017

Banca Examinadora:

_____
Prof.ª Dr.ª Sávia Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE
(Orientadora)

_____
Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino – UFOP
(Examinador externo)

_____
Prof.ª Dr.ª Maria de Lourdes Florêncio dos Santos – UFPE
(Examinadora interna)

A meus pais, Tadeu e Socorro.

AGRADECIMENTOS

Aos financiadores deste trabalho: FACEPE, CNPQ (Projeto Casadinho) e PRONEX.

À minha Orientadora, Prof.ª Dr.ª Sávia Gavazza, por ter sido fonte de tranquilidade, estabilidade e sabedoria. Também por ter em si e inspirar nos outros a curiosidade própria dos grandes pesquisadores.

Aos professores membros da Banca: Prof. Dr. Sérgio Aquino, pela disponibilidade, e Prof.ª Dr.ª Lourdinha Florêncio, pela confiança, disponibilidade e acolhimento.

Aos meus professores no PPGEC-UFPE, sobretudo Prof. Dr. Mário Kato e, mais uma vez, Prof.ª Dr.ª Lourdinha Florênio e Prof.ª Dr.ª Sávia Gavazza, pelos conhecimentos, discussões ricas e desafios constantes. A meu amigo e conselheiro, Prof. Dr. Fernando José Araújo, da Universidade Federal do Ceará, pelos caminhos apontados.

À minha amiga e colega de trabalho, Rhayssa Brito, pela ajuda fundamental, pelos questionamentos, pela dúvida e pelas respostas. Também agradeço à sua família pelo apoio. A Sofia Pimentel, amiga e companheira de laboratório, pelo carinho e ajuda neste trabalho. Aos demais membros do grupo de pesquisa em efluente têxtil do qual faço parte: Marcelo Guerra, Carlos Pereira, Sandra Amorim, Denise Marcelino, Fernanda Amaral e Roberto Carvalho, pelas discussões acadêmicas.

A Danúbia Freitas, Ronaldo Fonseca e Alessandra Silva, pela ajuda que tornou possível a realização deste trabalho.

Aos demais amigos do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UFPE, em especial a Bruno Delvaz, Bárbara Albuquerque, Oucilane Alves, Nathaly Souto, Mariana Nanes, Mariana Barbosa, Larissa Martins, Julliana Melo, Celinha Tavares, Antônio Gustavo, Robson Silva, Laís Mazullo e Poliana Januário. Vocês foram a alegria dos dias longos de trabalho no LSA.

A Sivaldo, por todo o apoio. A Otacilio, Ialy, Karlinha, Gessi e Ewerton.

A Geninha, por ter sido a fonte de organização do meu cotidiano.

À minha família, especialmente a vovô Luiz, vovó Tuquinha, tio Valmar, tia Mônica, tia Domar, tia Geraldinha, tia Luciene, Emanuelle, Jonas, Valquíria, Eduardo e Helena.

Aos meus pais, por todo o amor e por termos chegado juntos até aqui. Obrigado pelo apoio incondicional nas minhas decisões, por serem atentos a sonhos e anseios, por confiarem em mim. Como canta Gilberto Gil em “Pai e Mãe”: “alguém com sua força pra me proteger, alguém com seu carinho pra me confortar, alguém com olhos e coração bem abertos”.

“Experimentação é o único meio de conhecimento ao nosso dispor. Tudo o mais é poesia, imaginação.” (Max Planck)

RESUMO

O escopo do presente estudo foi avaliar o desempenho da microaeração, contínua e intermitente, quanto à remoção do corante tetra-azo *Direct Black 22* e de seus subprodutos tóxicos, utilizando reatores em bateladas sequenciais. O aparato experimental consistiu de três reatores independentes (R1, R2 e R3) trabalhando com ciclos anaeróbios-microaerados distintos. Os reatores foram operados em temperatura mesofílica (37 ± 1°C), tiveram volume útil de 5 L e 50% de volume de troca. O lodo anaeróbio de um reator UASB piloto tratando efluente têxtil real foi utilizado como inóculo (2,5 gSSV/L no licor misto). O efluente sintético era composto por macro e micronutrientes, NaCl (1000 mg/L), $NaHCO_3$ como tampão (1200 mg/L), corante tetra-azo *Direct Black 22* e etanol como fonte de carbono (1200 mgDQO/L). Os reatores tiveram tempo de ciclo de 24 h, distribuídos em: enchimento (15 min), reação (23 h), sedimentação (30 min) e esvaziamento (15 min). A reação em R1 foi completamente anaeróbia. R2 combinou condições anaeróbias (12 h) e microaeradas (11 h). Em R3, a reação foi dividida em 12 h de anaerobiose seguidas de 11 h de microaeração intermitente (30 min a cada 2 h). O fluxo de ar distribuído em R2 e R3 durante a microaeração foi de 0,25 ± 0,05 L/min. A operação durou 107 dias. No estado de equilíbrio estacionário aparente, a remoção média de corante em R1, R2 e R3 foi de 81,4; 75,5 e 76,8%, respectivamente. A de DQO foi de 76,4; 79,5 e 81,4%, respectivamente. R1 apresentou acúmulo de aminas aromáticas (efluente final com unidade toxicológica de 88,15 em *Vibrio fischeri*). Os reatores microaerados atingiram remoções iguais de aminas aromáticas e seus efluentes não apresentaram ecotoxicidade aguda quantificável. A presença cíclica do oxigênio em R2 e R3 inibiu a metanogênese com maior intensidade que o acúmulo de aminas aromáticas tóxicas em R1. Por outro lado, a descoloração redutiva do DB22 foi acelerada nestes reatores pelo favorecimento do transporte de equivalentes redutores. A microaeração intermitente se destacou como uma alternativa para a economia do processo de aeração, com eficiências de remoção de corante, DQO e toxicidade no mesmo nível da contínua.

Palavras-chave: Aminas Aromáticas. Corantes Azo. Efluente têxtil. Microaeração. Processo anaeróbio-aeróbio. Reatores em bateladas sequenciais.

ABSTRACT

The scope of this study was to evaluate the performance of continuous and intermittent micro-aeration in terms of tetra-azo dye Direct Black 22 and its toxic by-products removal efficiency, using sequencing batch reactors. The experimental set-up consisted of three independent reactors (R1, R2 and R3) working with distinct anaerobic-micro-aerated cycles. The reactors were essayed at mesophilic conditions (37 ± 1 °C), with a working volume of 5 L and 50% of volume exchange. Anaerobic sludge from a pilot scale UASB reactor treating real textile wastewater was used as inoculum (2.5 gVSS/L in the mixed liquor). The synthetic effluent was composed of macro- and micro-nutrients solution, NaCl (1 g/L), NaHCO3 (1200 mg/L) as buffer, tetra-azo dye Direct Black 22 (65 mg/L) and ethanol (1200 mgCOD/L) as electron donor. In each reactor, the cycle time was 24 h, distributed in: filling (15 min), reaction (23 h), settling (30 min) and drawling (15 min). The reaction in R1 was completely anaerobic. R2 combined anaerobic (12 h) and micro-aerated (11 h) conditions in the reaction time, while in R3 the reaction time was composed of 12 h of anaerobic reaction, followed by 11 hours of intermittent micro-aeration (30 min of micro-aeration every 2 h). An air flow of 0.25 ± 0.05 L/min was distributed in R2 and R3 during the micro-aerated phases. The reactors were operated for 107 days. At apparent steady state conditions, the average of dye removal for R1, R2 and R3 was 81.4, 75.5 and 76.8%, respectively. The corresponding COD removal efficiency was 76.4, 79.5 and 81.4%, respectively. R1 showed accumulation of aromatic amines (final effluent toxicological unit 88.15 in *Vibrio fischeri*). R2 and R3 reached equal removal of aromatic amines and their effluents showed no quantifiable acute ecotoxicity. The cyclical presence of oxygen in R2 and R3 resulted in a more intense inhibition of methanogenesis than the accumulation of toxic aromatic amines in R1. On the other hand, reductive discoloration of DB22 was accelerated in these reactors due the preference in the transport of reducing equivalents. Intermittent microaeration stood out as an energy saving alternative for the aeration process, with dye, COD and toxicity removal efficiency at the same level of continuous micro-aeration.

Keywords: Anaerobic-aerobic process. Aromatic amines. Azo dye. Micro-aeration. Sequential batch reactors. Textile effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Degradação biológica de corantes azo por processo anaeróbio-aeróbio. 25

Figura 2 – Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado 31

Figura 3 – Distribuição do tempo de ciclo nos reatores..... 32

Figura 4 – Estrutura molecular do *Direct Black 22*. 33

Figura 5 – Eficiências de remoção obtidas em R1 (◆), R2 (▲) e R3 (○) ao longo do período operacional para (a) DQO e (b) DB22. 43

Figura 6 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (·····) e dos efluentes de R1 (——), R2 (——) e R3 (– –) em diferentes dias do período operacional..... 47

Figura 7 – ORP (a), OD (b) e ABS em 476 nm (indicativo de DB22) (c) em um ciclo típico do estado estacionário aparente em R1 (◆), R2 (▲) e R3 (○). 53

Figura 8 – Varreduras em comprimentos de onda característicos de aminas aromáticas em um ciclo típico do estado estacionário aparente para R1, R2 e R3. 56

Figura 9 – Etanol (a), ácido acético (b) e ácido propiônico (c) em um ciclo típico do estado estacionário aparente em R1 (◆), R2 (▲) e R3 (○) 58

Figura 10 – Caminho proposto para degradação anaeróbia de etanol em R1, R2 e R3..... 59

Figura 11 – Volume de metano produzido acumulado a partir do consumo de DQO calculado pelos parâmetros cinéticos de 0 a 12 h de ciclo (anaerobiose) em R1 (——), R2 (——) e R3 (– –)..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Etapas do processo têxtil 20
Tabela 2 – Composição do efluente sintético 34
Tabela 3 – Solução de micronutrientes 34
Tabela 4 – Métodos analíticos rotineiros empregados 37
Tabela 5 – Condições cromatográficas para análise de etanol e AGVs 37
Tabela 6 – Média e intervalo de confiança de 95% (distribuição de *Student*) dos parâmetros de monitoramento 42
Tabela 7 – Resultados de toxicidade utilizando *Vibrio fischeri* (*Microtox*®) em amostras coletadas de R1, R2 e R3 durante o estado estacionário aparente 48
Tabela 8 – Ecotoxicidade esperada para o DB22 e aminas aromáticas que formam partes de sua estrutura 50
Tabela 9 – Reações de degradação anaeróbia de etanol em R1, R2 e R3 59
Tabela 10 – Constante (k) e qualidade do ajuste cinético (R^2) dos principais parâmetros em um ciclo típico dos reatores em estado estacionário aparente 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Indicativo da totalidade de aminas aromáticas no reator para ajuste cinético
AGV	Ácido graxo volátil
APLCP	Arranjo Produtivo Local de Confecções de Pernambuco
C	Concentração do reagente na expressão cinética
C_0	Concentração inicial de reagente na expressão cinética
C_a	Concentração do parâmetro no líquido afluente do reator (antes da mistura)
C_e	Concentração do parâmetro no líquido efluente do reator
C_{E20}	Concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência em teste com *Vibrio fischeri*
C_{E50}	Concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência em teste com *Vibrio fischeri*
DB22	*Direct Black 22*
$\Delta G'_0$	Energia livre de Gibbs em condição padrão
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO_{cons}	Demanda química de oxigênio consumida por dia no reator]
FT	Diluição mínima da amostra em que não se observou inibição quantificável da luminescência em teste com *Vibrio fischeri*
k_0	Constante cinética de ordem zero
k_1	Constante cinética de primeira ordem
$k_{corante}$	Constante cinética de ordem zero ou primeira ordem de degradação de corante
λ	Comprimento de onda
m	Ordem da expressão cinética
OD	Oxigênio dissolvido
ORP	Potencial de oxirredução
r	Velocidade de reação
R1	Reator em batelada sequenciais estudado com ciclo completamente anaeróbio
R^2	Coeficiente de determinação estatística

R2	Reator em batelada sequenciais estudado com ciclo anaeróbio e com microaeração contínua
R3	Reator em batelada sequenciais estudado com ciclo anaeróbio e com microaeração intermitente
R_i	Eficiência de remoção do parâmetro i
RBS	Reator em bateladas sequenciais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SSV_{efl}	Sólidos suspensos voláteis no efluente do reator
SSV_{LM}	Sólidos suspensos voláteis no licor misto
t	Tempo de reação na expressão cinética
t_0	Tempo inicial de reação na expressão cinética
T	Duração do período operacional
TC	Tempo de ciclo
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	*Upflow anaerobic sludge blanket*
UT	Unidade tóxicológica em teste com *Vibrio fischeri*
V_{efl}	Volume de efluente produzido por dia no reator
V_r	Volume do reator
Y	Coeficiente de rendimento celular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 Prolegômenos e justificativa 16
1.2 Objetivos 18
1.2.1 Objetivo geral 18
1.2.2 Objetivos específicos 19

2 REFERENCIAL TEÓRICO 20
2.1 Corantes têxteis 20
2.2 Descoloração redutiva de corantes azo 22
2.3 Degradação aeróbia de aminas aromáticas 24
2.4 Aplicação de culturas mistas anaeróbias e microaerofílicas 25
2.5 Reatores sequenciais em batelada no tratamento de efluente têxtil 26

3 METODOLOGIA 31
3.1 Reatores 31
3.2 Inóculo 32
3.3 Efluente sintético 33
3.4 Monitoramento dos reatores 34
3.5 Perfis temporais de ciclo 36
3.6 Métodos analíticos 36
3.6.1 DQO, Alcalinidade, pH, ORP, OD, Salinidade e SSV 36
3.6.2 Etanol e AGVs 37
3.6.3 DB22 38
3.6.4 Aminas aromáticas 38
3.6.5 Ecotoxicidade 39
3.7 Ajuste de parâmetros cinéticos 39

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1 Monitoramento dos reatores 42
4.1.1 Remoção de DQO 42
4.1.2 Remoção de DB22 44
4.1.3 Aminas aromáticas 46

4.2 Ecotoxicidade 48
4.3 Coeficiente de produção celular e idade do lodo 51
4.4 Perfis temporais de ciclo 52
4.4.1 ORP e OD 52
4.4.2 Corante e aminas aromáticas 54
4.4.3 Etanol e AGVs 57
4.4.4 Cinética 60
4.4.5 Considerações sobre metanogênese e redução descolorativa em RBSs anaeróbios-microaerados 62

5 CONCLUSÕES 64

REFERÊNCIAS 66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Prolegômenos e justificativa

A indústria têxtil emprega 60 milhões de pessoas no mundo e impulsiona a economia de muitos países, sobretudo asiáticos (EL PAÍS, 2014). Há hoje grande preocupação com a precariedade das condições de trabalho oferecidas por este setor industrial, mas este não é o único problema.

Atualmente, a indústria têxtil no Brasil possui a quinta maior produção do mundo e é o segundo setor que mais gera empregos no país. Em 2015, o faturamento da produção têxtil brasileira foi de US$ 36,2 bilhões (ABIT, 2015).

Em Pernambuco, a atividade está concentrada no Arranjo Produtivo Local de Confecções de Pernambuco (APLCP), nos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. The Economist (2012) enfatizou a importância do setor têxtil, mesmo organizado sob a forma de pequenas indústrias, para o desenvolvimento industrial do interior do estado.

Ano após ano, a indústria têxtil vem poluindo as reservas superficiais de água doce a nível global. Os principais impactos desta atividade são o consumo excessivo de água e o lançamento de efluentes do tingimento nos recursos hídricos. Entre 17 e 20% da poluição industrial de água no mundo provém do setor têxtil. Também é estimada a utilização de 8 mil tipos de produtos químicos no processamento dos tecidos até o produto final. Grande parte destes compostos pode estar sendo descartada diretamente no meio aquático, sem tratamento prévio (THE GUARDIAN, 2012).

No âmbito local, o APLCP teve suas origens na informalidade e, com o crescimento da produção, a problemática ambiental se tornou uma questão crítica. Os rios Ipojuca e Capibaribe, cursos d'água de importância estratégica em Pernambuco, sofrem os principais impactos do lançamento de efluentes têxteis não tratados. O Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece que o lançamento deva se dar com pH entre 5 e 9 e temperatura inferior a 40 ºC (CONAMA, 2011). O parâmetro cor não é restringido no lançamento, mas há um limite máximo a ser mantido no corpo receptor, o que varia conforme a classe (CONAMA, 2005). Em âmbito local, a Agência Estadual de Meio Ambiente estabelece que o tratamento dos efluentes têxteis deve remover 70% de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) para

cargas orgânicas inferiores a 100 kgDBO/dia e 90% para cargas iguais ou superiores a 100 kgDBO/dia. Já a remoção de DQO (demanda química de oxigênio) deve ser de, no mínimo, 80% (CPRH, 2003).

Na indústria têxtil, a fixação dos corantes ao tecido ocorre apenas parcialmente, gerando águas residuárias com alta coloração. Os principais pigmentos utilizados neste setor são corantes azo (≅ 70%), que são caracterizados pela presença de ligações azo ou azoicas (-N=N-). Seu lançamento em corpos hídricos desequilibra os ecossistemas aquáticos, uma vez que os corantes e os subprodutos de sua degradação anaeróbia no meio ambiente são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Ademais, a forte coloração pode inibir a fotossíntese no meio aquático (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Processos físico-químicos são amplamente empregados no tratamento de efluentes têxteis em escala global e no APLCP. Contudo, algumas desvantagens são listadas na aplicação desta tecnologia: alto custo pela demanda de produtos químicos, geração de lodo químico, baixa eficiência e pouca versatilidade (SARATALE *et al*., 2011). Os poluentes não são mineralizados pelos processos físico-químicos geralmente empregados (e.g. coagulação-floculação), mas apenas separados da fase líquida. O lodo químico produzido requer ainda tratamento especial, gerando mais um passivo ambiental para a indústria.

Em contrapartida, uma alternativa importante é o tratamento biológico. Comparado aos processos físico-químicos, o tratamento biológico apresenta menor custo e promove a degradação dos corantes, não apenas sua transferência de fase (KHAN; BHAWANA; FULEKAR, 2013). A opção tem forte apelo ambiental e econômico e pode ser empregada em indústrias de todos os portes.

Os mecanismos pelos quais o tratamento biológico remove corantes azo e seus subprodutos de efluentes têxteis estão relacionados à combinação de processos anaeróbios e aeróbios. A quebra das ligações azo, que são os grupos cromóforos, reduz a cor do efluente. Especialmente para corantes com alto peso molecular, a clivagem destas ligações se dá em ambientes anaeróbios pela ação de exoenzimas não específicas (azoreductases). O corante atua como um aceptor de elétrons para degradação da matéria orgânica. Aminas aromáticas são formadas após a redução das ligações azo. Tais compostos são incolores, apesar de altamente tóxicos. As

aminas são degradadas aerobiamente, atuando como fonte de carbono (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005; KHAN; BHAWANA; FULEKAR, 2013).

No que diz respeito à biomassa, culturas microbianas mistas anaeróbias e aeróbias podem ser capazes de reduzir ligações azo e degradar as aminas aromáticas quando submetidas à ausência e à presença de oxigênio, respectivamente (FIELD *et al.*, 1995). Tais observações apontam para o desenvolvimento de um tratamento em um compartimento único sujeito às duas condições (anaeróbia e aeróbia) ao longo do tempo (AMARAL *et al.*, 2015). Também foi ressaltado que pequenas quantidades de oxigênio (5 a 10% da concentração de saturação) podem ser suficientes para a mineralização de compostos aromáticos (GAVAZZA *et al.*, 2015). Sob essas circunstâncias, o ambiente aeróbio é dito microaerofílico (FIELD *et al.*, 1995; KUMAR; REDDY; MOHAN, 2015).

Do ponto de vista prático, uma opção apropriada para o tratamento de efluentes de indústrias com regime de trabalho de algumas horas por dia, em que o efluente é produzido intermitentemente, são reatores em bateladas sequenciais (RBSs). Isto é devido ao regime hidráulico destes reatores que, por sua própria definição, não funcionam com alimentação contínua. Reatores sem descarga contínua podem acumular oxigênio nas fases aeradas, gerando gasto energético supérfluo. Como forma de promover a microaerofilia nestes reatores, destaca-se a aeração intermitente. Esta estratégia pode contribuir também para a diminuição dos custos energéticos do tratamento.

A partir do contexto discutido, atentou-se para a aplicação de processo anaeróbio-microaerado em reatores em batelada, de compartimento único, para o tratamento de efluente têxtil, a fim de promover a remoção de corante azo e da toxicidade do efluente.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho da microaeração, contínua e intermitente, quanto à remoção do corante tetra-azo *Direct Black 22* (DB22) e dos subprodutos tóxicos da descoloração redutiva, utilizando reatores em bateladas sequenciais.

1.2.2 Objetivos específicos

a) Verificar os efeitos da microaeração intermitente em reatores anaeróbios-microaerofílicos frente ao processo com fase microaerada contínua e ao puramente anaeróbio, quanto aos seguintes indicadores:
    i. remoção de corante azo;
    ii. remoção de aminas aromáticas;
    iii. remoção de demanda química de oxigênio (DQO); e
    iv. ecotoxicidade do efluente de cada processo;
b) determinar as constantes cinéticas da degradação de corante azo, aminas aromáticas e DQO; e
c) observar as implicações da estratégia de microaeração quanto à metanogênese e sua relação com a descoloração redutiva do corante azo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corantes têxteis

Os processos gerais da produção têxtil foram descritos por Dos Santos, Cervantes e van Lier (2007) e estão sumarizados na Tabela 1. A sequência dos procedimentos apresenta grandes variações para cada instalação industrial e depende do nível de modernização da fábrica e de sua política ambiental.

Tabela 1: Etapas do processo têxtil

Ordem	Processo	Descrição	Produtos empregados mais frequentemente	Geração de efluente
1	Engomagem	Dá trabalhabilidade à fibra e evita quebras durante a tecelagem	Amido, álcool polivinílico e carboximetilcelulose	
2	Desengomagem	Lavagem para remoção de excesso de agentes da engomagem		✓
3	Limpeza e desengorduramento	Remoção de impurezas, como ceras, gorduras e surfactantes da fibra natural	Hidróxido de sódio	✓
4	Branqueamento	Remoção de cor indesejada das fibras	Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogénio	✓
5	Mercerização	Empregada para melhorar o brilho e favorecer a fixação de corante	Cloreto de sódio e outros sais, hidróxido de sódio	✓
6	Tingimento	Adiciona cor às fibras	Corantes, metais, sais, surfactantes, sulfato e formaldeído	✓
7	Lavagem	Retira o excesso de produtos usados no tingimento dos tecidos		✓
8	Finalização	Preparação dos tecidos para venda		

Fonte: Adaptado de Dos Santos, Cervantes e van Lier (2007)

Na etapa de tingimento, corantes são os principais produtos químicos. Os demais auxiliam na fixação de cor. Corantes, por sua vez, são definidos como substâncias capazes de transferir sua cor a um determinado substrato (e.g. tecido) (SHAMEY; ZHAO, 2014). Para tal, devem obedecer a alguns critérios: possuírem alto grau de fixação, cor intensa, serem solúveis principalmente em água, serem resistentes a luz, lavagem e transpiração, e apresentarem uniformidade na coloração. Sua fixação à fibra do tecido pode se dar por ligações iônicas, covalentes

ou ligações mais fracas, como interações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Corantes normalmente apresentam estruturas moleculares complexas, com diferentes combinações de anéis aromáticos e outros grupos. Entre estes grupos estão os cromóforos, responsáveis pela cor, que são, em geral, grupos aceptores de elétrons. Os principais grupos cromóforos são: azo (-N=N-), etileno (=C=C=), metileno (-CH=), carbonila (=C=O), carbono-nitrogênio (C=NH ou –CH=N-), carbono-enxofre (=C=S ou ≡C-SSC≡), nitro (-NO_2 ou –NO-OH), nitroso (-N=O ou =N-OH), entre outros. Outro grupo importante são os auxocromos, doadores de elétrons que intensificam a cor do cromóforo. Os principais auxocromos são: amino (-NH_2), carboxila (-COOH), sulfônico (-SO_3H) e hidroxila (-OH) (ZAHARIA; SUTEU, 2012).

Os corantes azo (i.e. com grupos azo como cromóforos) correspondem a aproximadamente 70% da produção total de corantes (SARATALE *et al.*, 2011). De acordo com o número de ligações azo, os corantes são classificados em mono, di, tri e tetra-azo. Segundo Guaratini e Zanoni (1999) e Shamey e Zhao (2014), estes corantes podem ainda ser classificados de acordo com a forma de fixação no tecido em (entre outros):

a) ácidos: possuem alguns grupos sulfônicos e são muito solúveis em água. Se ligam à fibra por troca iônica. Respondem por 12% da produção;
b) reativos: contém um grupo eletrofílico e formam ligações covalentes com a fibra do tecido. Respondem por 20% da produção;
c) diretos: são inicialmente insolúveis em água, tornand-se solúveis durante o tingimento. Ligam-se à fibra por interações de Van der Waals. Sua afinidade ao tecido é aumentada pelo uso de eletrólitos, por isso é geralmente empregado com cloreto de sódio. Respondem por 10% da produção; e
d) dispersos: são pouco solúveis e aplicados a fibras hidrofóbicas sintéticas através de suspensão. Respondem por 20% da produção.

A eficiência de fixação dos corantes azo aos tecidos varia, mas nunca ocorre completamente (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Os valores geralmente estão entre 50 e 98%. Os autores também destacaram a grande quantidade de sais, sobretudo nitrato, sulfato e cloreto de sódio, utilizada na indústria têxtil, estimada em até 20% do peso dos tecidos. O excesso de corante e sais é liberado no efluente das indústrias, que passa a exigir tratamento especial.

A recalcitrância dos corantes, a toxicidade e a salinidade representam desafios para o tratamento biológico de efluentes contendo corante azo. O primeiro passo é a descoloração do efluente. O segundo é o tratamento dos subprodutos tóxicos da descoloração. As seções 2.2 e 2.3 tratam destas etapas.

2.2 Descoloração redutiva de corantes azo

O primeiro estudo sobre a degradação biológica de um corante azo foi publicado por Brohm e Frohwein em 1937 (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). O estudo já demonstrava a redução de corantes por bactérias do ácido lático (anaeróbias) isoladas do intestino humano.

Corantes azo são, em geral, resistentes à ação de bactérias aeróbias. Na prática, isto torna o corante aplicado aos tecidos mais resistente ao desgaste, evitando perecibilidade. Estes compostos possuem altos pesos moleculares e baixa liposolubilidade. Dificilmente são transportados para o interior das células dos microrganismos, não podendo ser utilizados como fonte de carbono e energia na maior parte das vezes. Corantes com grupos sulfônicos são ainda mais inacessíveis à degradação aeróbia, por serem mais impermeáveis. Poucos microrganismos conseguem usar um corante azo como única fonte de carbono. Os que conseguem são culturas puras altamente específicas quanto ao corante que consomem, o que representa certa limitação para aplicação biotecnológica de larga escala (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007).

Anaerobiamente, a descoloração se dá via redução das ligações duplas entre os átomos de nitrogênio (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). Os corantes funcionam como aceptores de elétrons. Em condições aeróbias, o potencial de oxirredução do oxigênio é elevado o suficiente para torná-lo o aceptor de elétrons preferencial através da respiração aeróbia, inibindo a descoloração (SOLÍS *et al*., 2012). Na presença de outros aceptores, como sulfato ou nitrato, a descoloração costuma ocorrer em paralelo (AMARAL *et al*., 2014; RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

Por funcionar como aceptor de elétrons, o corante azo exige a presença de um doador de elétrons para sua redução. Dessa forma, muitos substratos, como amido, etanol, glicose, lactato, ácidos graxos voláteis, entre outros, foram relatados como doadores de elétrons (RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

A redução de corantes azo não é um processo enzimático específico. As enzimas são chamadas azoreductases e, quando em condições próprias de metanogênese, são produzidas por bactérias fermentativas e algumas arqueas acetoclásticas e hidrogenotróficas. Estas enzimas participam do transporte para os corantes dos equivalentes redutores formados durante degradação da matéria orgânica pelos grupos microbianos (DOS SANTOS *et al*., 2006).

A ocorrência de corantes azo em altas concentrações pode inibir a metanogênese via competição por equivalentes redutores (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). Porém a principal forma de inibição de metanogênese é a toxicidade dos corantes azo após longos períodos de exposição. Van der Zee *et al*. (2001) observaram diminuição da atividade metanogênica em lodo anaeróbio após exposição prolongada ao corante *Reactive Red 2*. A metanogênese foi reestabelecida pela aplicação de ácido antraquinona-2,6-dissulfanílico, um mediador redox. Alguns outros trabalhos mostram como mediadores redox podem acelerar a descoloração, facilitando a troca de elétrons entre os microrganismos e as ligações azo (e.g. DOS SANTOS *et al*., 2006; AMORIM *et al*., 2013). Este não foi, contudo, um objetivo deste estudo.

Quanto às melhores condições ambientais para redução de corantes azo, a revisão de Khan, Bhawana e Fulekar (2013) sugere pH entre 6 e 10 e temperatura na faixa de crescimento máximo dos microrganismos. Naturalmente, se a temperatura está na faixa ótima de crescimento, maior quantidade de equivalentes redutores é produzida, favorecendo a descoloração. Por outro lado, temperaturas mais altas são termodinamicamente mais favoráveis, acelerando as reações. Entretanto, acima da faixa termofílica usual (50 – 60ºC), a desnaturação das enzimas azoreductases pode causar queda brusca nas taxas de descoloração.

A descoloração redutiva pode apresentar ainda um melhor ajuste cinético de ordem zero ou de primeira ordem quanto à concentração de corante. Quando de ordem zero, as variáveis são independentes. Quando de primeira ordem, a velocidade varia na mesma proporção da concentração de corante no meio. Van der Zee *et al*. (2001) concluíram que o que determina o melhor ajuste a uma ou outra condição é o fator limitante do processo. Em culturas anaeróbias puras, o fator limitante é a produção de equivalentes redutores a partir do doador de elétrons. Assim, sem dependência em relação ao corante, a cinética é de ordem zero. Já em lodos anaeróbios mistos, a produção de equivalentes redutores é maior e o fator

limitante passa a ser a transferência de elétrons para redução das ligações azo. Neste caso, a cinética é de primeira ordem em relação à concentração de corante. Vale acrescentar que mesmo para lodos anaeróbios mistos, cada sistema apresenta uma faixa de maior concentração de corante em que sua disponibilidade é tão alta que o fator limitante deixa de ser a transferência de elétrons e passa a ser a produção de equivalentes redutores. Neste caso, a ordem cinética é zero.

2.3 Degradação aeróbia de aminas aromáticas

Aminas aromáticas são formadas após a quebra das ligações azo. Frequentemente, estes compostos apresentam toxicidade superior a do corante original e raramente são passíveis de degradação anaeróbia (KHAN; BHAWANA; FULEKAR, 2013). Os anéis aromáticos são muito nucleofílicos, de forma que sua redução requer potenciais de oxirredução inferiores aos que podem ser oferecidos por sistemas biológicos, mesmo metanogênicos (Field *et al*., 1995).

Arora (2015) revisou a degradação bacteriana de aminas aromáticas monocíclicas e deixou claro que o mecanismo principal ocorre por via aeróbia. As aminas atuam como fonte de carbono e energia para as bactérias e o oxigênio, como aceptor de elétrons.

Em ambiente anóxico, Pereira *et al*. (2011) estudaram a respiração de nitrato para consumo de anilina e ácido sulfanílico em reatores UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*). Os autores obtiveram valores que variaram de 60 a 70% para remoção de anilina, mas nenhuma remoção de ácido sulfanílico. É sabido que a presença de grupos sulfônicos diminui a permeabilidade dos compostos nas membranas, dificultando a degradação intracelular. Já sob a ação de oxigênio, Chen *et al*. (2012) observaram a degradação de ácido sulfanílico por sistema de lodos ativados. O reator mineralizou o composto a níveis próximos da totalidade. Koupaie, Moghaddam e Hashemi (2011) observaram mineralização de 1-naftilamina-4-sulfonato, uma amina a base de naftaleno com origem na degradação anaeróbia do *Acid Red 18*, em biofilmes aeróbios em taxas superiores a 80%.

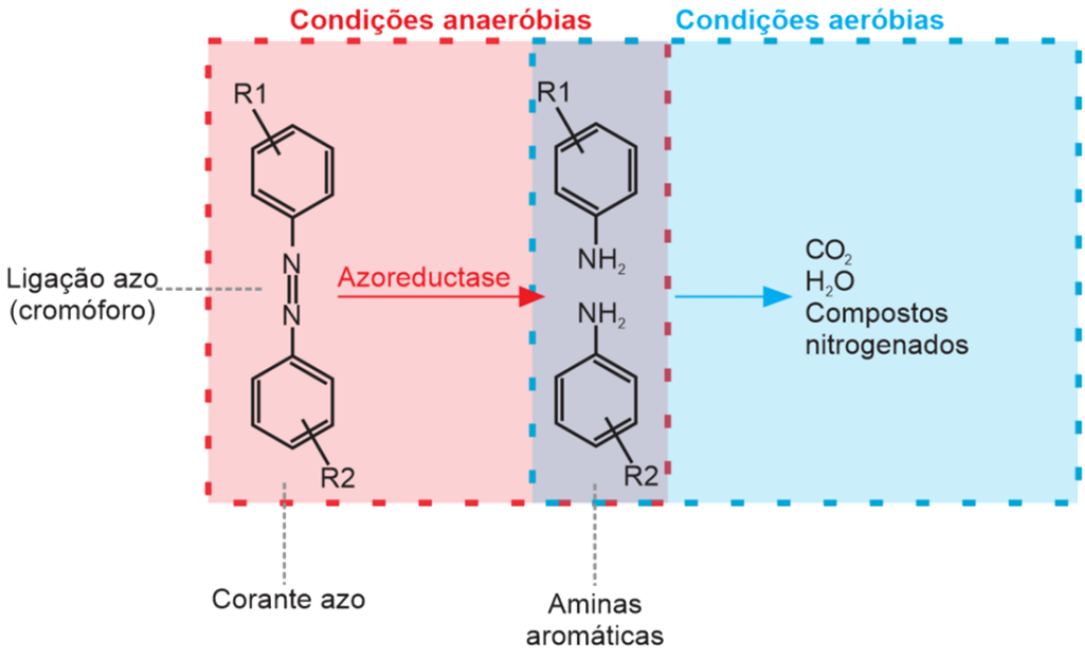
A degradação aeróbia de algumas aminas aromáticas também pode se dar extracelularmente, não sendo imperativa a penetração através da membrana. Isto é particularmente importante para aminas aromáticas com grupos sulfônicos. O mecanismo foi relatado por Barsing *et al*. (2011) para o ácido 4-

aminobenzenosulfanílico. As revisões de Ye, Singh e Ward (2004) e Khomenkov *et al*. (2007) detalham a quebra aeróbia do anel aromático em ambiente extracelulares.

2.4 Aplicação de culturas mistas anaeróbias e microaerofílicas

Como já descrito, a combinação sequencial de anaerobiose e aerobiose é a melhor condição para degradação de corantes azo e aminas aromáticas. Uma ilustração didática deste processo está na Figura 1. Neste contexto, diversos autores propuseram, com bons resultados, o tratamento de efluentes têxteis em unidades separadas e sequenciais: reator anaeróbio seguido de reator aeróbio (e.g. SPONZA; IŞIK, 2005; FERRAZ *et al*., 2011; JONSTRUP *et al*., 2011; AMARAL *et al*., 2014; BAÊTA *et al*., 2015).

Figura 1: Degradação biológica de corantes azo por processo anaeróbio-aeróbio



Fonte: Elaborada pelo autor

Trabalhos pioneiros como os de Field *et al*. (1995), Kudlich *et al*. (1996) e Tan *et al*. (1999) demonstraram ser possível o tratamento de corantes azo e aminas aromáticas por culturas mistas anaeróbias e microaerofílicas. Microrganismos microaerofílicos requerem oxigênio em concentrações baixas, entre 5 e 10% da saturação (Field *et al*., 1995). Um reator é dito microaerado quando apresenta oxigênio nestas proporções, possibilitando o desenvolvimento de diversos

microrganismos, pela criação de micronichos com diferentes valores de potencial de oxirredução. Por exemplo, Kato, Field e Lettinga (1997) mostraram que o oxigênio penetra as camadas mais superficiais dos grânulos anaeróbios, enquanto as reações de metanogênese, com potencial de oxirredução mais baixo, ocorrem nas camadas mais profundas.

Franciscon *et al*. (2009) observaram a descoloração de vários corantes azo sob condições microaeradas por uma cultura pura de *Krebsiella sp.*, um organismo facultativo. O corante e o oxigênio competiram como aceptores de elétrons. No entanto, a diminuição da toxicidade via degradação das aminas aromáticas só foi observada em condição aeróbia.

Utilizando um consórcio bacteriano microaerofílico na degradação do *Reactive Red 195*, Khan *et al*. (2014) observaram descoloração total após 14 h. As aminas aromáticas formadas (2-amino-naftaleno, 1-amino-benzeno, 1-nitro-benzeno) não foram completamente mineralizadas. Já Xu, Guo e Sun (2007) observaram completa mineralização do corante *Acid Red GR* em condições microaeradas por *Shewanella decolorationis* S12, um organismo anaeróbio facultativo isolado de lodo ativado usado para tratamento de efluente têxtil real. Primeiro, o corante azo foi degradado extracelularmente por azoreductases e, então, as aminas aromáticas foram usadas como fonte de carbono.

Balapure, Bhatt e Madamwar (2015) observaram a degradação de efluente têxtil sintético com mistura de seis corantes reativos em um biofiltro microaerado. Os autores obtiveram 97,5 e 99,5% de remoção de DQO e cor em 24h de tempo de detenção hidráulica. Observaram também remoção completa de fitotoxicidade em relação ao efluente não tratado. Sistemas contínuos como biofiltros microaerados apresentam diversos valores de potencial de oxirredução em diferentes microzonas. Os ambientes variam de regiões metanogênicas a outras completamente aeróbias.

2.5 Reatores sequenciais em batelada no tratamento de efluente têxtil

Reatores sequenciais em batelada (RBSs) tratam o efluente intermitentemente, seguindo as etapas de enchimento, reação, sedimentação da biomassa e esvaziamento. Podem também incluir uma etapa ociosa, a depender da demanda da produção de efluente. Em aplicações de escala real, o volume pode ser maior do que para processos de fluxo contínuo. Todavia, não são necessários outros

compartimentos, como tanque de decantação secundário, por exemplo, já que o próprio reator retém a biomassa. O tempo de reação requerido está relacionado aos parâmetros cinéticos da biomassa em relação ao substrato tratado. Já o tempo de sedimentação é normalmente fixado entre 10 e 30 min (SPEECE, 1996).

Em RBSs, a exposição cíclica às condições operacionais cria uma comunidade microbiana altamente especializada na degradação do composto alvo. A comunidade se adapta, por exemplo, aos diferentes potenciais de oxirredução e aos compostos intermediários da digestão do substrato que surgem ao longo de cada batelada. Os organismos desenvolvem relações sintotróficas, alcançando certo equilíbrio no reator. A seleção dos microrganismos traz robustez para o sistema, elevando sua eficiência (KUMAR; REDDY; MOHAN, 2015).

Nestes reatores, os conceitos de tempo de detenção hidráulica e tempo de ciclo diferem entre si. Teoricamente, tempo de detenção hidráulica é o tempo médio em que um volume infinitesimal de líquido permanece dentro do reator (SPEECE, 1996). O tempo de ciclo de reatores em bateladas sequenciais compreende o tempo entre o início do enchimento de duas bateladas consecutivas. A Equação 1 traz o tempo de detenção hidráulica em função do tempo de ciclo. Os dois tempos só são iguais quando o volume do reator é reposto 100% a cada batelada, o que não é feito na prática.

$$TDH = TC\frac{V_R}{V_B} \quad (1)$$

Em que:
TDH é o tempo de detenção hidráulica;
TC é o tempo de ciclo;
V_R é o volume útil do reator;
V_B é o volume efluente de cada batelada.

Em RBSs, a idade do lodo e o tempo de detenção hidráulica são independentes. Fatores como recalcitrância do substrato e toxicidade podem tornar o crescimento dos microrganismos mais lento, exigindo idades de lodo mais elevadas. Para efluentes têxteis, a idade do lodo em RBSs costuma estar referenciada na faixa de 20 a 50 dias, apresentando melhores resultados acima de

25 dias (LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2001; FARABEGOLI *et al*., 2010; FRANCA *et al*., 2015).

A aplicação de RBSs no tratamento de corantes azo foi testada em diferentes sistemas. Por exemplo, Sandhya *et al*. (2005) utilizaram RBSs microaerofílicos-aeróbios no tratamento de efluente têxtil sintético contendo uma mistura de 8 corantes monoazo. Os autores encontraram eficiências de remoção de cor e DQO de 94 e 85%, respectivamente, usando tempos de detenção hidráulica de 7,72 h. No ambiente microaerado, o corante azo foi degradado a aminas aromáticas e estas sofreram oxidação parcial. Em ambiente totalmente aeróbio, os autores sugeriram mineralização das aminas.

Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) estudaram a aplicação de RBSs anaeróbios-aeróbios para o tratamento de *Remazol Brilliant Violet 5R* (monoazo) e *Remazol Black B* (diazo), ambos com grupos sulfônicos. Os reatores foram operados com tempo de ciclo de 24 h. Os autores observaram remoções de cor máximas de 90 e 75% para o mono e o diazo, respectivamente. O aumento da fase aeróbia de 10 para 12 h não favoreceu a remoção de aminas aromáticas recalcitrantes originadas a partir do *Remazol Brilliant Violet 5R*. Os autores propuseram bioaumentação com bactérias aeróbias especializadas na degradação destas aminas como alternativa para aprimorar o desempenho do reator.

Shaw, Carliell e Wheatley (2002) também aplicaram sistema anaeróbio-aeróbio em RBSs com ciclos de 24 h. O efluente sintético conteve álcool polivinílico, usado na desengomagem, e *Remazol Black B*. O tempo de ciclo incluiu 18,5 h de reação anaeróbia, 0,5 h de reação aeróbia e 4 h de sedimentação. A sedimentação pode aqui ser admitida como uma reação anaeróbia sem agitação e, portanto, com menor contato substrato-biomassa. Os autores observaram uma diferença de 76 para 66% na remoção de DQO entre reatores com e sem o corante azo, respectivamente. A remoção de cor foi superior a 90%, mas não houve remoção significativa de aminas aromáticas (não quantificadas) e de álcool polivinílico (10 a 30%). A produção de metano do reator não foi significativamente afetada pela aeração.

Farabegoli *et al*. (2010) encontraram remoções máximas de 97% de *Reactive Red 195* (monoazo) em RBSs com tempo de ciclo de 24 h e reação aeróbia de 4 h. Os autores empregaram acetato de amônio como doador de elétrons, favorecendo as arqueas metanogênicas. Concentrações crescentes de corante tiveram efeito

inibitório no desempenho do reator. A eficiência de remoção de cor caiu de 90% com 35 mg/L de corante para 70% com 50 mg/L. O trabalho não avaliou a formação/remoção de aminas aromáticas.

Yaşar, Cirik, Çinar (2012) observaram o efeito de diferentes tempos de reação anaeróbia e aeróbia em RBSs tratando *Remazol Brilliant Violet 5R*, utilizando glicose como doador de elétrons. Os autores encontraram remoção máxima de corante de 93%, o que ocorreu na combinação de 9h de ciclo anaeróbio e 3h de ciclo aeróbio. Porém, as taxas de descoloração na fase anaeróbia foram aceleradas na proporção inversa da duração desta fase, com maior velocidade em apenas 3 h de anaerobiose, num total de 12 h de ciclo. Os autores não identificaram o mecanismo responsável por este fenômeno. Quanto às aminas aromáticas, apenas as monocíclicas foram removidas eficientemente do reator em todas as condições operacionais.

O trabalho de Koupaie, Moghaddam e Hashemi (2013) investigou diferenças entre RBSs com tempo de ciclo de 24 h (dos quais 14 h eram anaeróbias e 8 h, aeróbias) com diferentes materiais de enchimento. Um dos meios foi preenchido de pedras-pomes e o outro, de anéis de polietileno. O corante azo foi o *Acid Red 18* (monoazo). Os autores encontraram eficiências de remoção de corante e DQO em ambos os reatores acima de 96 e 94%, respectivamente. A remoção total de aminas aromáticas na fase aerada ficou em torno de 43 e 51% para os reatores com pedras-pomes e anéis de polietileno, respectivamente. Já para 1-naftilamina-4-sulfonato observaram remoções de 87 e 96%, respectivamente. Os autores consideraram a alta degradação desta amina aromática surpreendente, visto que estudos anteriores não tiveram sucesso na degradação de aminas sulfonadas em sistemas semelhantes (e.g. LOURENÇO, NOVAIS E PINHEIRO, 2001).

Mais recentemente, Franca *et al*. (2015) observaram a degradação de corantes azo em reatores anaeróbios-aeróbios inoculados com lodo granular aeróbio de um sistema *Nereda*®. O tempo de ciclo foi de 6 h (1,5 h de reação puramente anaeróbia e 3,5 com aeração). O estudo aplicou o corante azo *Acid Red 14* (monoazo). A presença do corante não afetou a remoção de DQO (entre 80 e 90%), nem diminuiu o crescimento da biomassa. Afetou, contudo, o tamanho dos grânulos, que diminuíram de 5 mm de diâmetro para 1 mm. A remoção de corante foi superior a 90%. Os autores observaram a degradação completa da ácido 1-naftol-2-amino-4-sulfanílico formado durante a reação anaeróbia.

Kumar, Reddy e Mohan (2015) utilizaram aeração intermitente (10 min a cada 4 h) em reator em bateladas periódicas descontínuas como forma de promover a microaerofilia. Os autores empregaram o *Acid Black 10B* (diazo). O reator foi operado por 36 dias. O estudo observou que a oscilação entre ambientes anaeróbios e microaerados causou redução descolorativa de corantes azo (80 a 90%) e degradação parcial das aminas aromáticas (dados qualitativos).

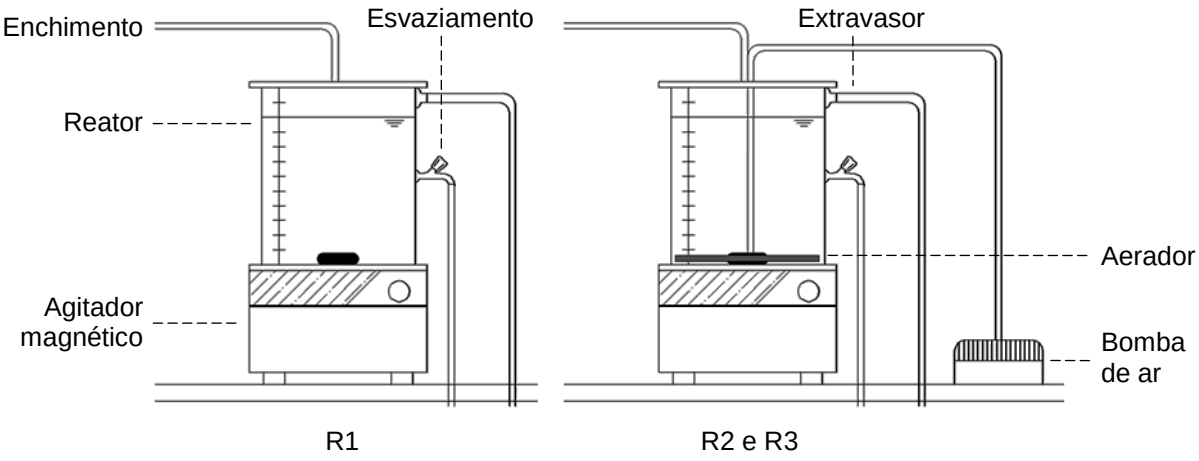
Os vários autores citados mostraram ser viável a aplicação combinações diversas de processos anaeróbios e aeróbios em RBSs para o tratamento de corantes azo. O que se conhece pouco ainda é o papel da estratégia de aeração ou microaeração neste processo. Há uma lacuna sobre a otimização da estratégia de microaeração nos reatores. O principal desafio é minimizar a injeção de oxigênio, mantendo, contudo, uma eficiência equiparável às demais configurações operacionais quanto à remoção de cor e de toxicidade do efluente.

3 METODOLOGIA

3.1 Reatores

O aparato experimental consistiu de três reatores em bateladas sequenciais (R1, R2 e R3), esquematizados na Figura 2, operando com ciclos anaeróbios-microaerofílicos distintos. Os reatores tinham formato cilíndrico (20 cm de diâmetro interno por 19 cm de altura) e foram confeccionados em acrílico. Possuíam volume útil de 5 L e volume total de 6 L. O volume de troca a cada batelada foi 2,5 L. A operação se deu em temperatura mesofílica de 37 ± 1 ºC. O tempo de ciclo foi de 24 h, com volume de troca de 50%, o que resultou em tempo de detenção hidráulica teórico em cada reator de 48 h.

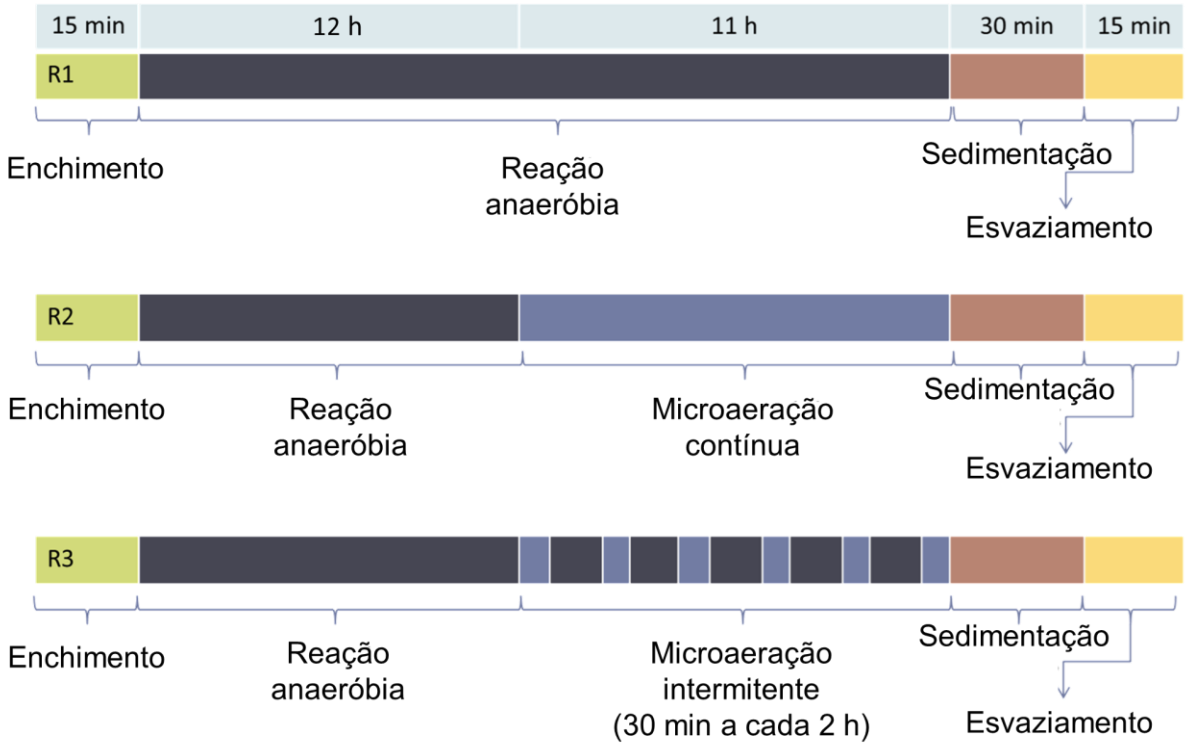
Figura 2 – Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado



Fonte: Elaborada pelo autor

Em cada reator, o tempo de ciclo (24 h) foi distribuído em: enchimento (15 min), reação (23 h), sedimentação (30 min) e esvaziamento (15 min). A reação em R1 foi completamente anaeróbia. R2 combinou um estágio anaeróbio (12 h) seguido de um estágio microaerado com aeração contínua (11 h). R3 operou similarmente a R2, porém, com fornecimento de ar intermitente (30 min a cada 2 h) durante as 11 h do estágio microaerado. A Figura 3 esquematiza os ciclos de cada reator. Agitadores magnéticos (*Quimis Q-241*) foram utilizados durante a fase de reação com o objetivo de melhorar o contato substrato-biomassa.

Figura 3 – Distribuição do tempo de ciclo nos reatores



Aeradores circulares de borracha microperfurada (*Resun Air Curtain*) com diâmetro de 14 cm e dispostos no fundo de R2 e R3 foram responsáveis pela dispersão de bolhas finas de ar. A vazão de ar foi 0,25 ± 0,05 L/min, controlada por rotâmetro (*Tecnofluid TRV-140-K-7-P*). Programadores eletrônicos (*Clip CLB-40*) foram usados no controle do fornecimento de energia para as bombas de ar (*Jad Air-Pump S-2000*) em R2 e R3.

3.2 Inóculo

O lodo anaeróbio proveniente de reator UASB em escala piloto, tratando efluente têxtil real, foi utilizado como inóculo. O referido sistema foi previamente operado por Amaral *et al*. (2014).

Em todos os reatores, a concentração inicial de lodo no licor misto foi 2,5 g/L em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV). A descarga de lodo nos reatores se deu apenas pela biomassa suspensa no efluente dos ciclos. Nenhum pré-tratamento foi aplicado ao lodo antes da inoculação.

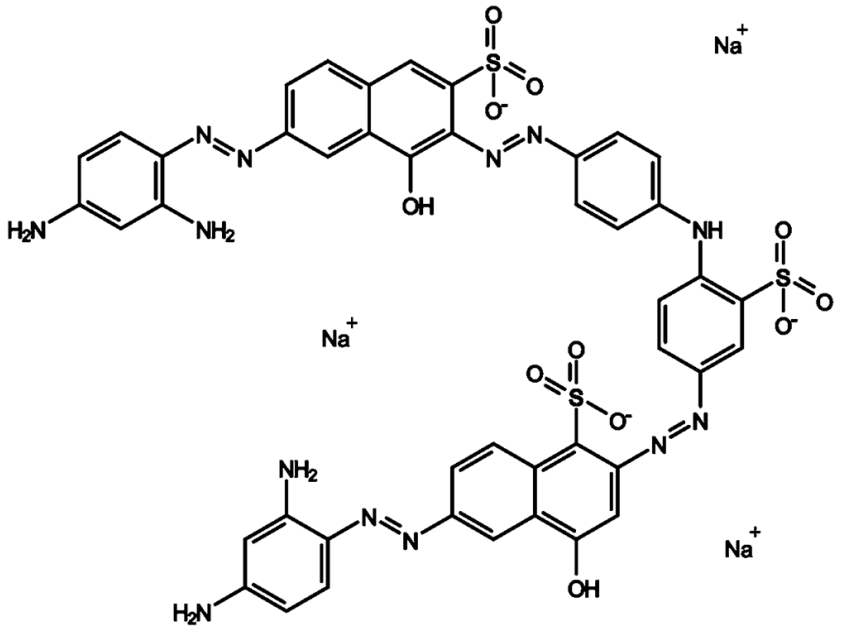
3.3 Efluente sintético

O corante empregado no tratamento foi o *Direct Black 22* (DB22, CAS 6473-13-8), mostrado na Figura 4. O corante é um tetra-azo com fórmula molecular $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$ e peso molecular 1083,97 g/mol. O composto foi obtido na Exatacor – corantes (Brasil) e teve pureza de 50%.

O estudo de Amorim *et al*. (2013) classificou o DB22 como um corante azo amplamente empregado nas indústrias têxteis do APLCP, no Agreste Pernambucano. A escolha do corante também se deu por seu alto peso molecular, possível recalcitrância e potencial de geração de aminas aromáticas à base de benzeno e de naftaleno e com a presença de grupos sulfônicos como subprodutos de sua descoloração redutiva.

O DB22 no efluente sintético foi fornecido por uma solução estoque com concentração 15 g/L e produção periódica quinzenal. O armazenamento da solução estoque se deu a 4 ± 2ºC. A solubilização do composto, etapa necessária a corantes do tipo direto, seguiu as recomendações do fabricante: dissolução em água deionizada; ajuste de pH para 11,00 ± 0,05 com solução NaOH 40% (v/v); aquecimento até 80 ± 10 ºC e manutenção desta temperatura por 1 h; arrefecimento até temperatura ambiente; ajuste de pH para 7,00 ± 0,05 com solução HCl 40% (v/v).

Figura 4 – Estrutura molecular do *Direct Black 22*



Fonte: Amorim *et al*. (2013)

A composição do efluente sintético utilizado ao longo do experimento está apresentada na Tabela 2. O efluente sintético foi preparado semanalmente e armazenado a 4 ± 2 ºC. Etanol foi escolhido como doador de elétrons por sua grande disponibilidade na região. A solução de micronutrientes empregada está descrita na Tabela 3.

Tabela 2 – Composição do efluente sintético

Composto	Função	Concentração
Direct Black 22	Composto em estudo	32,5 mg/L (0,03 mM)
Etanol	Doador de elétrons	1200 mgDQO/L
$NaHCO_3$	Tampão	1200 mg/L
NaCl	Interferente típico de efluente têxtil	1000 mg/L
NH_4Cl [a]	Macronutriente	280 mg/L
K_2HPO_4 [a]	Macronutriente	252 mg/L
$MgSO_4.7H_2O$ [a]	Macronutriente	100 mg/L
$CaCl_2$ [a]	Macronutriente	7 mg/L
Solução de micronutrientes [b]	Micronutrientes	1 mL/L

[a] Adaptado de dos Santos *et al*. (2006)
[b] Solução proposta por Florêncio *et al*. (1993), descrita na Tabela 2
Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 3 – Solução de micronutrientes

Composto[a]	Nutriente	Concentração (mg/L)[a]
$FeCl_24H_2O$	Fe	2000
H_3BO_3	B	50
$ZnCl_2$	Zn	50
$MnCl_24H_2O$	Mn	500
$CuCl_22H_2O$	Cu	38
$(NH_4)Mo_7O_{24}4H_2O$	Mo	50
$AlCl_36H_2O$	Al	90
$CoCl_26H_2O$	Co	2000
$NiCl_26H_2O$	Ni	142
$NaSeO_35H_2O$	Se	164
EDTA	-	1000
HCl	-	1 mL/L

[a] Resazurina presente na solução original não foi adicionada por suas propriedades como mediador redox, indicada por dos Santos *et al*. (2006)

[b] Exceto para HCl, medido em mL/L

Fonte: Adaptado de Florêncio *et al*. (1993)

3.4 Monitoramento dos reatores

O efluente têxtil sintético (afluente) e o efluente final de cada reator foram monitorados quanto aos seguintes parâmetros: DQO, alcalinidade, oxigênio

dissolvido (OD), pH, potencial de oxirredução (ORP), salinidade, sólidos suspensos voláteis (SSV), aminas aromáticas e concentração de DB22. Aminas aromáticas foram analisadas qualitativamente. A frequência analítica foi de três vezes por semana, exceto SSV (quinzenal). Detalhes sobre os métodos analíticos estão descritos na seção 3.6. A remoção de DQO e de DB22 foi calculada pela Equação 2.

$$R_i(\%) = \frac{C_a - C_e}{C_a} . 100 \quad (2)$$

Em que:

R_i (%) é a eficiência de remoção (%) do parâmetro i (DB22 ou DQO);

C_a é a concentração do parâmetro no líquido afluente (antes da mistura); e

C_e é a concentração do parâmetro no líquido efluente do reator.

Os reatores foram considerados em estado de equilíbrio estacionário aparente quando os desvios padrões das remoções de DQO e corante foram menores que 5%, adaptando o critério usado por Rasool, Mahmoud e Lee (2015).

Os dados de monitoramento foram validados pela distribuição de *Student* (distribuição t) para um nível de confiança de 95%.

Ao final da operação, a toxicidade do afluente e dos efluentes de cada reator foi analisada pelo método *Microtox*®, como detalhado na seção 3.6.5 deste texto.

Também ao final, foram calculados as idades do lodo em cada reator e o coeficiente de rendimento celular (Y), definido como a razão entre o crescimento da biomassa (em SSV) e o substrato consumido (em kg de DQO) durante o período operacional. Estes parâmetros estão descritos nas equações 3 e 4, considerando que cada ciclo dos reatores durou 1 dia.

$$\text{Idade do lodo (dias)} = \frac{SSV_{LM\ dia\ 0} . V_r}{SSV_{efl} . V_{efl}} \quad (3)$$

Em que:

$SSV_{LM\ dia\ 0}$ é a concentração inicial de SSV no licor misto (mg/L);

V_r é o volume do reator (L);

SSV_{efl} é a concentração média de SSV no efluente do reator (mg/L); e

V_{efl} é o volume de efluente produzido por dia no reator (L/dia).

$$Y\left(\frac{kgSSV}{kgDQO}\right)=\frac{(SSV_{LM\ dia\ n}-SSV_{LM\ dia\ 0}).V_r-SSV_{efl}.V_{efl}.T}{DQO_{cons}.T} \quad (4)$$

Em que:

$SSV_{LM\ dia\ n}$ é a concentração de SSV no licor misto (mg/L) no último dia de operação;

T é a duração do período operacional (dia); e

DQO_{cons} é a DQO média consumida por dia no reator (mg/dia).

3.5 Perfis temporais de ciclo

Uma vez em estado de equilíbrio estacionário aparente, foram analisados perfis temporais em um ciclo típico de cada reator. Os parâmetros analisados no perfil temporal foram: concentração de DB22, análise qualitativa de aminas aromáticas, etanol, ácidos graxos voláteis (AGVs), potencial de oxirredução (ORP) e oxigênio dissolvido (OD).

Em R1 e nas fases anaeróbias de R2 e R3, amostras foram coletadas a cada 2 h. Durante as 2 primeiras horas da fase aeróbia de R2 (entre 12 e 14 h do ciclo), amostras foram retiradas a cada 30 min. Nas 9 horas seguintes de reação aeróbia (14 a 23 h do ciclo), a retirada se deu a cada hora. Durante o período com aeração intermitente em R3 (12 a 23 h do ciclo), amostras foram coletadas imediatamente antes e imediatamente após cada aeração de 30 minutos. Os parâmetros OD e ORP foram monitorados em intervalos inferiores a 30 minutos nos três reatores durante todo o ciclo.

3.6 Métodos analíticos

3.6.1 DQO, alcalinidade, pH, ORP, OD, salinidade e SSV

As amostras para as análises de DQO foram centrifugadas em tubos *falcon* 15 mL a 3500 rpm por 15 minutos em centrífuga *Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1* para remoção de possíveis sólidos suspensos voláteis presentes no efluente. As análises foram feitas em triplicata. As análises de alcalinidade, pH,

ORP, OD e salinidade se deram sem centrifugação prévia das amostras. O valor mínimo detectável para a leitura de OD foi 0,05 mg/L.

Os métodos seguiram os procedimentos do *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005) e estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Métodos analíticos rotineiros empregados

Análise	Método	Equipamentos
DQO	Colorimétrico	Digestor *Merck, Spectroquant® TR 420* Espectrofotômetro *Hach DR/2010*
Alcalinidade	Titulométrico	Medidor de pH *MS Tecnopon® mPA2010*
ORP	Potenciométrico	Multiparâmetro *Hach HQ40d multi*
OD	Potenciométrico	
Salinidade	Potenciométrico	
SSV	Gravimétrico	Estufa *Fanem 375 Se* Mufla *Quimis 318 D 24*

Fonte: Elaborada pelo autor

3.6.2 Etanol e AGVs

A quantificação de etanol (doador de elétrons empregado) e de AGVs (resultados da digestão anaeróbia do etanol) se deu cromatograficamente. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detecção de ionização de chama (GC-FID) *Agilent Technologies 7890A*. As condições do método estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições cromatográficas para análise de etanol e AGVs

Condição do método	Etanol	AGVs
Vol. de injeção (µL)	1,0	2,0
Método de injeção	*Splitless* para curva baixa (10 a 100 mg/L) *Split* 100:1 para curva alta (200 a 10000 mg/L)	*Split* 1:10
Temperatura do injetor (ºC)	250	250
Coluna	J&W 122-7332; 260ºC; 30 m x 250 µm x 0,25 µm	*J&W GC Column DB-WAXERT 122-7332*; 260ºC; 30 m x 250 µm x 0,25 µm
Rampa de temperatura	30 ºC por 2 min	100 ºC por 1 min
Taxa	2ºC/min até 40 ºC por 1 min	8 ºC/min até 150 ºC por 1 min 35 ºC/min até 200 ºC por 1 min
Tempo total de análise	8 min	10,7 min
Detector	*FID*[a]	*FID*
Temperatura do detector	300 ºC	300 ºC
Gás de arraste	H_2	H_2
Fluxo	1,0 mL/min	1,0 mL/min

[a] Detector de ionização de chama

Fonte: Elaborada pelo autor

3.6.3 DB22

O corante DB22 apresentou pico de absorção de luz em 476 nm. Uma curva de calibração foi feita relacionando a concentração de DB22 e a absorbância em 476 nm em varreduras espectrofotométricas (espectrofotômetro *Hitachi U-2910*) na faixa de comprimentos de onda visíveis. O branco com os elementos do efluente sintético, exceto DB22, não apresentou absorbância no comprimento de onda de 476 nm. A curva foi feita com 9 pontos para a faixa de concentração das amostras deste estudo (< 0,04 mM) e teve ajuste R^2 de 0,994 e coeficiente de absorção molar (inclinação da reta) de 56,2 $cm^{-1}.mM^{-1}$, o que significa que uma solução de DB22 de 1 mM apresenta absorbância de 56,2 num caminho óptico de 1 cm. O coeficiente de absorção molar foi usado para converter absorbância em concentração de DB22.

As amostras de afluente e dos efluentes para análise espectrofotométrica tiveram o mesmo tratamento que as amostras para DQO (centrifugação a 3500 rpm por 15 min) e foram diluídas de tal forma que sua absorbância não fosse superior a 0,9 nos pontos de interesse (DB22 e aminas aromáticas).

3.6.4 Aminas aromáticas

Pinheiro, Touraud e Thomas (2004) sugeriram um método analítico qualitativo para análise de aminas aromáticas. Por vezes, não são conhecidas as estruturas exatas das aminas aromáticas que surgem a partir da redução de corantes azo em efluentes têxteis reais ou sintéticos. Portanto, podem existir dificuldades técnicas no emprego de cromatografia com métodos de detecção avançados, além do alto custo.

Os autores sugerem varreduras na faixa UV do espectro (particularmente de 200 a 350 nm) como medidas representativas na avaliação da formação e a degradação de aminas aromáticas em efluentes têxteis. Nesta faixa, a interferência de compostos que absorvem luz visível, como os corantes, é minimizada. Os compostos que podem apresentar interferência nesta faixa e que estão presentes nos efluentes têxteis são, dentre outros, as proteínas (280 nm) e os AGVs (210 nm). Ainda assim, diversos estudos (e.g. FRANCISCON *et al*., 2009; JONSTRUP *et al*., 2011; PUNZI *et al*., 2015) aplicaram com sucesso este método.

A aplicação desta análise se deu com as mesmas amostras e mesmo procedimento de preparação utilizados para medição de DB22.

3.6.5 Ecotoxicidade

A toxicidade aguda do afluente do tratamento e do efluente de cada reator em um ciclo típico do estado de equilíbrio estacionário aparente foi mensurada pelo método *Microtox*®, utilizando *Vibrio fischeri* como organismo alvo. O ensaio foi realizado pela *Mérieux NutriSciences* (Brasil), seguindo o procedimento descrito em CETESB (2001).

Vibrio fischeri é uma bactéria marinha gram-negativa bioluminescente. A cepa utilizada em testes como o *Microtox*® é a NRRL B-11177. O teste consiste em mensurar a inibição de produção de luz pelas bactérias. A bioluminescência é proporcional à atividade metabólica destes organismos e inibições enzimáticas de qualquer natureza limitam a produção de luz (JENNINGS; RAYNER-BRANDES; BIRD, 2001; PARVEZ; VENKATARAMAN; MUKHERJI, 2006; FERRAZ; GRANDO; OLIVEIRA, 2011). As vantagens do teste incluem sua ampla aplicação para diversos efluentes industriais e substâncias químicas, favorecendo a comparação de resultados, e a possibilidade de ajuste osmótico do microrganismo à salinidade do efluente. Entre as desvantagens, destaca-se o pequeno tempo de incubação, com respostas subestimadas para alguns compostos de ação lenta (FROEHNER; BACKHAUS; GRIMME, 2000).

Neste estudo, o tempo de incubação do ensaio foi de 15 min. Os parâmetros medidos foram: C_{E50} (concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência), C_{E20} (concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência) e FT (diluição mínima da amostra em que não se observou inibição quantificável da luminescência). Para efeitos de comparação, a unidade tóxica (UT) é a diluição correspondente à concentração C_{E50} e seu valor é proporcional à toxicidade do efluente.

3.7 Ajuste de parâmetros cinéticos

Os processos bioquímicos monitorados nos três reatores tiveram seus coeficientes cinéticos de ordem zero (k_0) ou primeira ordem (k_1) calculados, a

depender do melhor ajuste dos dados. A velocidade de uma reação (r) é descrita pela Equação 5, na qual m é a ordem da reação, C é a concentração do reagente e t é o tempo (LEVENSPIEL, 2000). Neste trabalho, valores negativos da constante k indicaram consumo do reagente e valores positivos indicaram formação.

$$r=\frac{dC}{dt}=k.C^{m} \quad (5)$$

Quando de ordem zero, a forma integrada da Equação 5 resulta na Equação 6. k_0 é a declividade da reta de concentração em função do tempo e tem dimensão $[M/(L^3.T)]$ ou, para produção de metano, $[L^3/(L^3.T)]$. C_0 e t_0 são a concentração e o tempo iniciais. Em uma reação de ordem zero, a velocidade da reação independe da concentração do reagente.

$$C=C_0+k_0(t-t_0) \quad (6)$$

Quando de primeira ordem, a forma integrada da Equação 5 é a Equação 7. O coeficiente k_1 foi determinado pela declividade da reta $-\ln(C/C_0)$ em função do tempo. A dimensão de k_1 é [1/T]. Em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação é proporcional à concentração do reagente.

$$C=C_0.e^{k_1(t-t_0)} \quad (7)$$

A fim de comparação, os coeficientes para a fase anaeróbia (0 a 12 h de operação) de R2 e R3 foram comparados com os obtidos para o mesmo período de operação de R1. Foram calculados coeficientes de velocidade das seguintes reações: degradação anaeróbia de matéria orgânica, descoloração redutiva de DB22, formação de aminas aromáticas e produção de metano. Já para as fases microaeradas de R2 e R3, foram determinados os coeficientes cinéticos das reações de degradação aeróbia (microaerofílica) de matéria orgânica e de aminas aromáticas.

As aminas aromáticas não são diretamente medidas pelo método de Pinheiro, Touraud e Thomas (2004), mas a absorbância ao longo dos comprimentos de onda da faixa de 200 a 350 nm dá um indicativo da formação e degradação destes

compostos. Com finalidade de aplicação de um ajuste cinético, no qual não se analisa a concentração dos reagentes, mas sua velocidade de formação/degradação, as aminas aromáticas foram avaliadas pelo parâmetro descrito na Equação 8.

Sugere-se o parâmetro AA (Equação 8) como um indicativo da totalidade de aminas aromáticas no licor misto em um determinado ponto no tempo. O parâmetro só ganha sentido quando comparado a outras medidas em diferentes pontos ao longo do tempo, a fim de se verificar a variação da concentração de aminas aromáticas no sistema.

$$AA = \int_{200\ nm}^{350\ nm} ABS.d\lambda \qquad (8)$$

Em que:
ABS é a absorbância medida; e
dλ é um elemento infinitesimal de comprimento de onda.

O cálculo de AA foi feito pela medida da área sob a curva de absorbância em função do comprimento de onda λ de 200 a 350 nm.

Complementarmente, duas aminas aromáticas bem estudadas e que podem ser usadas como parâmetro indireto de avaliação são a anilina e o ácido sulfanílico. Segundo Pinheiro, Touraud e Thomas (2004), a anilina absorve luz principalmente nos comprimentos de onde de 196, 230 e 281 nm. Para o ácido sulfanílico, Baêta *et al*. (2015) observaram máxima absorção no comprimento de onda de 197 nm. Dessa forma, os comprimentos de onda de 196, 230 e 281 nm foram analisados individualmente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Monitoramento dos reatores

Os reatores foram operados por 107 dias. Os valores médios e os intervalos de confiança de 95% dos parâmetros de monitoramento estão apresentados na Tabela 6. O pH mais alto em R2 e R3 cotejado ao de R1 está relacionado à degradação aeróbia da matéria orgânica que se sucede ao processo anaeróbio em cada ciclo dos reatores com microaeração. Mesmo com aumento de pH, os valores de alcalinidade parcial e total não apresentaram diferença estatística entre os diferentes sistemas. O quociente entre alcalinidade intermediária (diferença entre alcalinidade total e parcial) e alcalinidade parcial em R1, R2 e R3 foi 0,4; 0,3 e 0,3, respectivamente. Valores próximos a 0,3 indicam estabilidade operacional para degradação de matéria orgânica, sem desbalanceamento causado por acidogênese (RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986). A presença de AGVs no efluente de R1 pode ter gerado maior alcalinidade intermediária, com leve aumento do quociente.

Os valores de OD e ORP condisseram com os processos delineados para cada reator. A salinidade permaneceu inalterada, em torno de 2,3, conforme esperado. Os valores de SSV estão discutidos na seção 4.3 deste texto.

Tabela 6 – Média e intervalo de confiança de 95% (distribuição de *Student*) dos parâmetros de monitoramento

Parâmetro	Afluente	R1	R2	R3
pH	7,7 (7,6 – 7,8)	7,3 (7,2 – 7,4)	8,1 (7,9 – 8,1)	8,1 (8,0 – 8,2)
Alcalinidade parcial ($mgCaCO_3/L$)	617 (586 – 648)	544 (484 – 603)	568 (533 – 604)	569 (541 – 598)
Alcalinidade total ($mgCaCO_3/L$)	776 (746 – 806)	771 (725 – 817)	734 (701 – 767)	714 (669 – 760)
OD (mg/L)	0,22 (0,11 – 0,32)	ND[a]	0,75 (0,12 – 1,37)	0,93 (0,34 – 1,52)
ORP (mV)	-36 (-58 – -15)	-311 (-328 – -293)	-186 (-251 – -120)	-151 (-217 – -85)
Salinidade	2,3 (2,2 – 2,3)	2,4 (2,3 – 2,4)	2,2 (2,1 – 2,4)	2,2 (2,0 – 2,4)
SSV (mg/L)	NM[b]	16 (0 – 66)	32 (0 – 121)	31 (0 – 71)

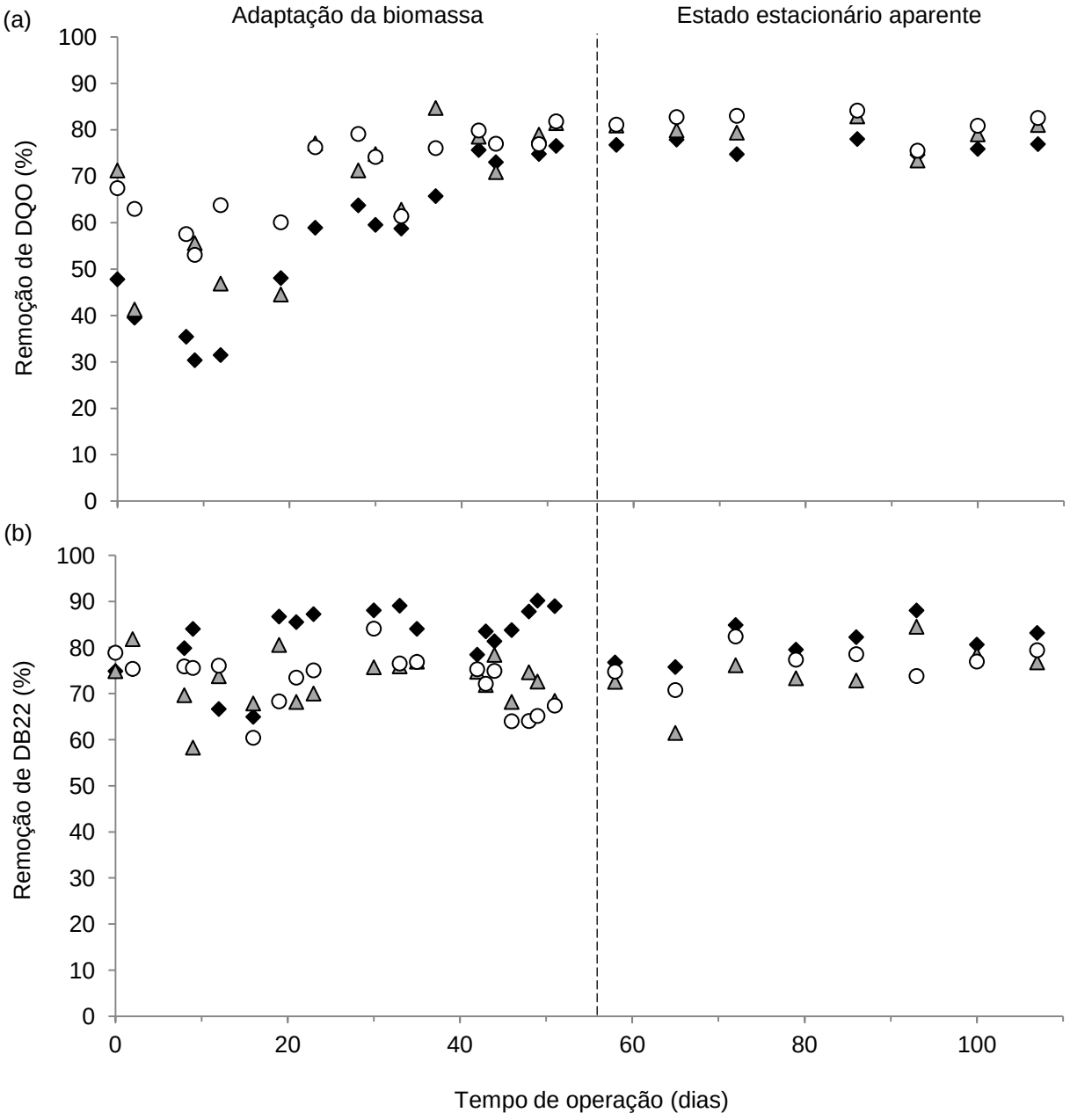
[a]Não detectável
[b]Não medido
Fonte: Elaborada pelo autor

4.1.1 Remoção de DQO

O estado de equilíbrio estacionário aparente quanto à remoção de DQO e cor se estabeleceu em todos os reatores em torno do 58º dia do período operacional,

como detalhado na Figura 5.

Figura 5 – Eficiências de remoção obtidas em R1 (◆), R2 (▲) e R3 (○) ao longo do período operacional para (a) DQO e (b) DB22



Fonte: Elaborada pelo autor

Mais do que o comportamento quanto ao DB22, a degradação de DQO foi o fator determinante para o acompanhamento da adaptação da biomassa (Figura 5). Nos primeiros dias de operação, os reatores apresentaram baixa eficiência na remoção de matéria orgânica com os seguintes valores mínimos: 30% no dia 9 em

R1, 53% no dia 9 em R2 e 44% no dia 19 em R3. Já durante o período de equilíbrio estacionário aparente, a remoção de DQO em R1, R2 e R3 (com os respectivos intervalos de confiança de 95%, segundo a distribuição de *Student*) foi de 76,4 (75,1 – 77,7), 79,5 (76,7 – 82,2) e 81,4 (78,8 – 84,0%), respectivamente. Os reatores tiveram desempenho semelhante na remoção de matéria orgânica, entretanto o teste de *Student* indicou desempenho de R3 um pouco superior ao de R1.

Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) trabalhando com tratamento de corantes diazo em RBSs anaeróbios e aeróbios com TDH de 24 h, DQO afluente de 750 mg/L (provinda de amido) e idade do lodo de 20 dias obtiveram remoção de DQO de aproximadamente 85%. Este valor é sutilmente maior que os observados para R1, R2 e R3. Já Yaşar, Cirik, Çinar (2012) observaram remoção de DQO na mesma faixa do presente estudo. Os autores aplicaram processo anaeróbio-aeróbio em RBSs com ciclos de 12 h para tratamento de um corante monoazo com glicose como fonte de carbono. Reatores com unidades anaeróbias e aeróbias separadas não costumam apresentar eficiência significativamente superior para remoção de DQO, como observado, por exemplo, por Da Silva *et al*. (2012) e Baêta *et al*. (2015) com efluente têxtil sintético (88 e 90%, respectivamente) e Ferraz *et al*. (2011) com efluente têxtil real (86%).

Como será discutido em seção posterior (4.4), durante os ciclos do equilíbrio estacionário, os reatores com microaeração foram capazes de degradar a totalidade da fonte de carbono (etanol e AGVs formados), enquanto o R1 acumulou pequena quantidade de ácido acético entre os ciclos. A remoção de DQO aqui observada se deveu a uma limitação do método, que contabilizou a oxidação de DB22 residual e aminas aromáticas nas amostras.

4.1.2 Remoção de DB22

Quanto à degradação de corante (Figura 5b), não foi observada fase lag, apenas uma estabilização das eficiências com o passar do tempo de operação. Numa suposta fase lag, os microrganismos iniciariam a produção de algumas enzimas essenciais para degradação do substrato. O que não foi necessário, visto que o inóculo teve origem no tratamento de efluente têxtil real, com certa adaptação prévia.

A remoção de DB22 foi de 81,4 (77,6 – 85,2), 74,5 (68,5 – 80,6) e 76,8% (73,4 – 80,1) para R1, R2 e R3, respectivamente, durante o estado de equilíbrio estacionário aparente. Não houve diferença estatística entre os valores encontrados para os três reatores (intervalos de confiança de 95%).

Sobre a degradação de DB22, Amorim *et al*. (2013), utilizando etanol como doador de elétrons e com lodo não adaptado, observaram 83,3% de remoção de corante tanto na presença quanto na ausência de mediadores redox (Lawsone e riboflavina, 0,012 mM cada). Com cada mediador separadamente, a descoloração durou 120 h. Sem mediadores, foram necessárias 264 h de experimento. Gavazza *et al*. (2015) observaram eficiência de remoção de DB22 em reatores UASB (TDH de 16 h) inferiores a 70%.

As remoções observadas em R1, R2 e R3 foram superiores às dos demais estudos publicados com o mesmo corante para o tempo de contato substrato-biomassa analisado. Tal fato indica que as bateladas sequenciais criaram um lodo altamente especializado na degradação de DB22 sob as condições operacionais impostas em cada reator, a partir de um inóculo previamente adaptado em efluente têxtil real.

Cotejado com estudos sobre remoção biológica de outros corantes azo por culturas puras, o desempenho dos reatores não foi elevado. A revisão de Solís *et al*. (2012) mostrou vários trabalhos com 100% de degradação de corantes mono e diazos por culturas microbianas puras anaeróbias e aeróbias. Entretanto, com lodos que tratam esgotos reais (culturas microbianas mistas) como inóculos, as remoções decaem, mesmo para a descoloração de mono e diazos. Um exemplo foi o trabalho de Jonstrup *et al*. (2011), com remoções acima de 90% (mas não completas) com 3 dias de tempo de detenção hidráulica.

Sistemas análogos ao aqui descrito mostraram desempenhos semelhantes aos de R1, R2 e R3. Em RBSs anaeróbios-aeróbios e TDH de 24 h, Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) obtiveram remoção de 75% para um corante diazo e 90% para um monoazo. Uma exceção (maior eficiência) foi o experimento de Farabegoli *et al*. (2010), com remoção de cor de 97% para um corante monoazo.

Kumar, Reddy e Mohan (2015) testaram condições microaerofílicas em reatores em bateladas periódicas descontínuas e obtiveram remoções entre 80 e 90%, utilizando diferentes concentrações iniciais de um corante diazo. Estes estudos têm resultados coerentes com o descrito para R1, R2 e R3, uma vez que corantes

com estruturas mais complexas, maior peso molecular e maior quantidade de ligações azo, como o DB22, normalmente apresentam maior recalcitrância.

4.1.3 Aminas aromáticas

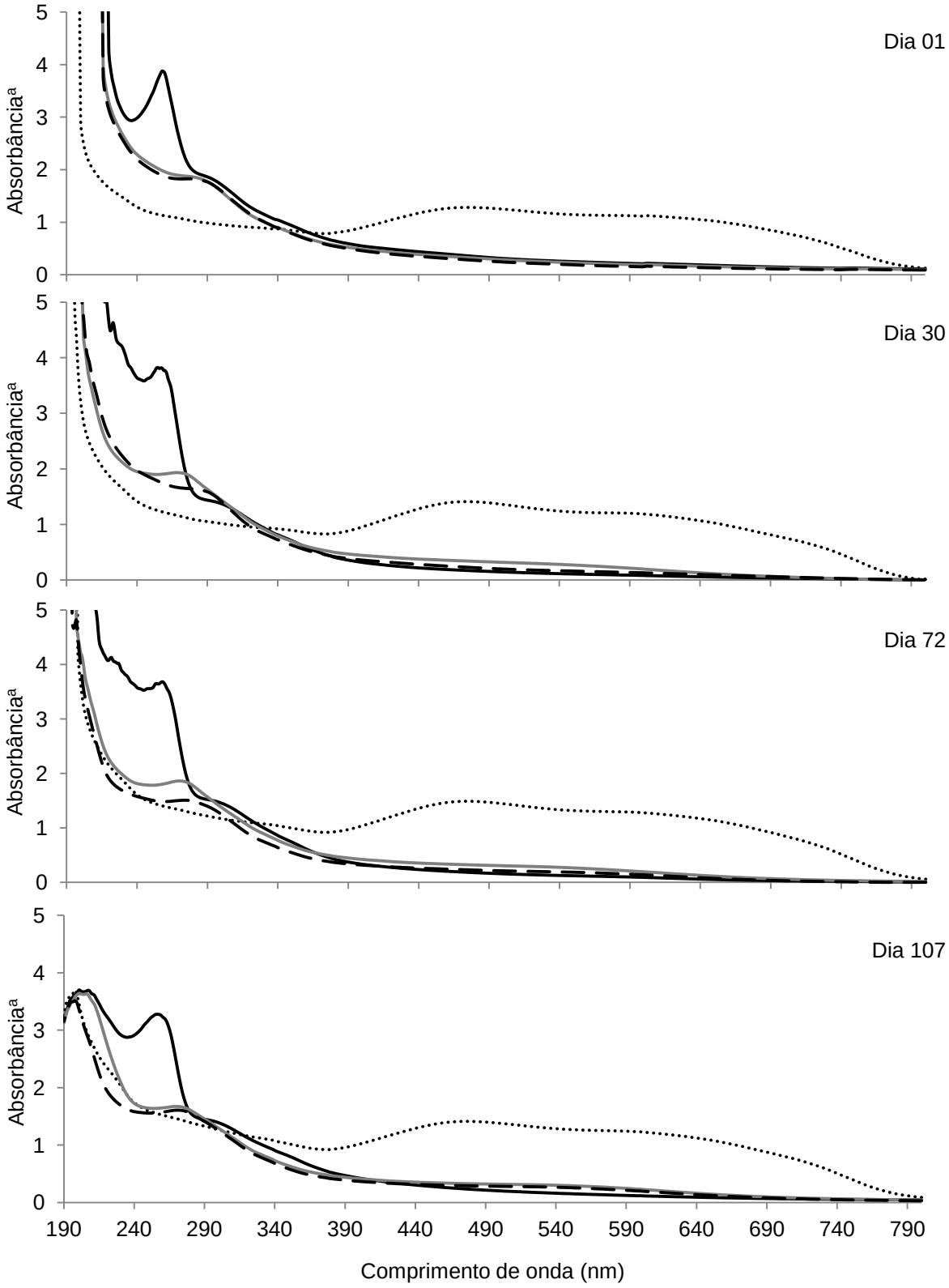
Aminas aromáticas foram detectadas no efluente de R1 via espectrofotometria desde o primeiro dia de operação. Como pode ser observado na Figura 6, houve desaparecimento do pico de absorbância do DB22 (em 476 nm) em todos os reatores na comparação com o afluente. Consequentemente, aminas aromáticas foram formadas em R1, R2 e R3, o que fica evidenciado pelo aumento da absorbância em comprimentos de onda entre 200 e 350 nm. Desde o dia 01, R1 mostrou os valores mais altos de absorbância na faixa característica de compostos aromáticos, o que indica que R2 e R3 foram capazes de degradar parte das aminas pela ação do oxigênio.

Ao longo do período operacional, R1 produziu e acumulou maiores quantidades de aminas aromáticas (dias 30, 72 e 107 da Figura 6) que os outros reatores. Por outro lado, R2 e R3 mantiveram uma remoção estável e muito semelhante entre si para estes compostos. Os resultados para R2 e R3 nos dias 72 e 107 mostraram menor absorbância na faixa de 200 a 350, sendo próximas aos valores apresentados pelo afluente. Isto indica maior adaptação da biomassa para degradação de aminas aromáticas ao longo do período operacional.

Ainda que com desempenho equivalente, as varreduras da Figura 6 sugerem que R2 e R3 não foram capazes de remover a totalidade das aminas aromáticas do efluente final. A própria estrutura do DB22 mostra que aminas aromáticas à base de benzeno e de naftaleno e com grupos sulfônicos em sua estrutura são formadas após redução das ligações azo (Tabela 8).

Quanto às aminas monocíclicas (à base de benzeno), Tan *et al*. (1999) observaram degradação de anilina por bactérias facultativas em lodo metanogênico sob condições aeróbias. Já a degradação de ácido sulfanílico, uma amina aromática monocíclica com um grupo sulfônico, só se deu com a inserção de uma cultura aeróbia no meio. Este resultado é coerente com a afirmação de Pandey *et al*. (2007) de que aminas aromáticas sulfonadas exigem grupos bacterianos aeróbios bem específicos para sua mineralização. Já Chen *et al*. (2012) obtiveram sucesso com utilização de lodos ativados para degradação de ácido sulfanílico.

Figura 6 – Varreduras espectrofotométricas UV-vis do afluente (·····) e dos efluentes de R1 (——), R2 (——) e R3 (– –) em diferentes dias do período operacional



[a]Valores de absorbância multiplicados pelo fator de diluição

Fonte: Elaborada pelo autor

Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) e Yaşar, Cirik, Çinar (2012) (RBSs anaeróbios-aeróbios) degradaram aminas à base de benzeno, mas não aminas à base de naftaleno. O segundo estudo chegou a sugerir que tais aminas não são passíveis de tratamento aeróbio. Porém, Coughlin, Kinkle e Bishop (2002) observaram degradação de 1-amino-2-naftol (uma amina à base de naftaleno) em biofilmes aeróbios. Já a degradação aeróbia de ácido naftalênico sulfônico foi mostrada por Keck *et al*. (1997).

Independente das limitações do processo, a estratégia de microaeração em R3 se destacou frente às demais alternativas. Assim como na remoção de DQO e de DB22, a degradação de aminas aromáticas mostrou que a microaeração intermitente em R3, com 25% do tempo de microaeração de R2, proporcionou desempenho no mesmo nível do apresentado pelo processo com microaeração contínua.

4.2 Ecotoxicidade

A Tabela 7 mostra os resultados de toxicidade aguda do afluente e dos efluentes de R1, R2 e R3 em amostras coletadas durante o estado de equilíbrio estacionário aparente.

Tabela 7 – Resultados de toxicidade utilizando *Vibrio fischeri* (*Microtox*®) em amostras coletadas de R1, R2 e R3 durante o estado estacionário aparente

Amostra	Afluente	R1	R2	R3
CE_{20} (%)[a]	ND[e]	0,41	ND	ND
CE_{50} (%)[b]	ND	1,13	ND	ND
UT[c]	ND	88,15	ND	ND
FT[d]	1	256	1	1

[a]C_{E50}: concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência

[b]C_{E20}: concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência

[c]UT: unidade toxicológica

[d]FT: diluição mínima da amostra em que não se observou inibição quantificável da luminescência

[e]ND: não detectável

Fonte: Elaborada pelo autor

Nenhuma ecotoxicidade aguda foi identificada no afluente com DB22 ou nos efluentes dos reatores que receberam oxigênio. Por outro lado, o acúmulo de aminas aromáticas em R1 gerou toxicidade expressiva. Estes resultados confirmam a necessidade da combinação de processos anaeróbios e aeróbios na degradação

do DB22. Adicionalmente, como já indicado pelo comportamento quanto à remoção de aminas aromáticas, a microaração intermitente promoveu remoção de toxicidade do efluente com eficácia equivalente à contínua.

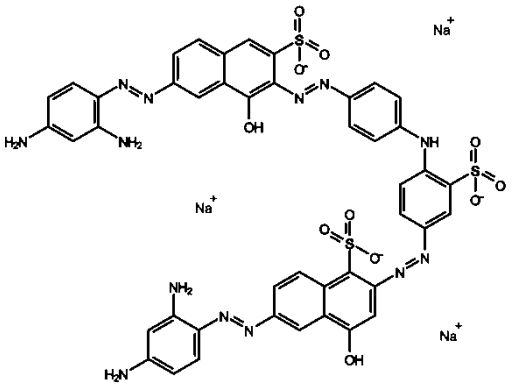
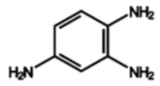
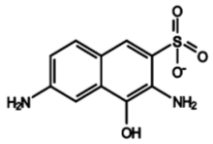
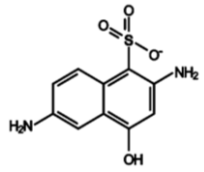
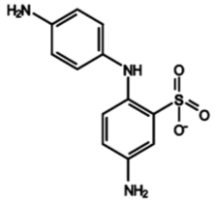
Outros estudos, como Frijters *et al*. (2006) com *Vibrio fischeri* e Amaral *et al*. (2014) com *Daphnia magna*, ambos em efluentes têxteis reais, mostram pequena toxicidade no afluente sem tratamento, alta toxicidade após unidade anaeróbia e decaimento durante o tratamento aeróbio.

Os resultados obtidos com amostras do afluente e dos efluentes de R1, R2 e R3 levaram a conclusões mais profundas. Pelo fato de o corante DB22 (0,03 mM) não ter apresentado ecotoxicidade aguda no organismo testado, pode-se chegar à ideia enganosa de que o corante não teria efeito negativo quando lançado meio ambiente. Na verdade, uma vez lançado no meio ambiente e sob condições anaeróbias, o composto libera subprodutos altamente tóxicos, como ocorreu em R1. Resultado semelhante foi observado por Gottlieb *et al*. (2003) para os corantes *Acid Orange 7* e *Reactive black 5*. Ademais, ainda que com baixa toxicidade aguda, danos ao DNA podem surgir com exposições prolongadas a estes compostos (FERRAZ; GRANDO; OLIVEIRA, 2011).

Um composto costuma apresentar maior toxicidade quanto maior sua permeabilidade nas células do organismo testado. A permeabilidade se dá em função do peso molecular e da solubilidade em lipídios (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). A presença de grupos sulfonados (Tabela 8) e o peso molecular elevado foram os fatores responsáveis pela baixa permeabilidade do DB22 nas células de *Vibrio fischeri*. A razão é a mesma da resistência ao tratamento aeróbio. Por outro lado, aminas aromáticas mais permeáveis e sem grupos sulfonados também são, em geral, mais tóxicas. As ecotoxicidades esperadas do DB22 e das aminas aromáticas que podem ter origem em sua estrutura estão sumarizadas na Tabela 8.

É importante notar que a recalcitrância de determinadas aminas sulfonadas ao tratamento aeróbio acompanha a baixa toxicidade aguda destes compostos. Portanto, não é possível afirmar que a totalidade destas aminas foi removida pela microaeração baseando-se apenas na toxicidade nula dos efluentes de R2 e R3. Todavia, é verdadeira a assertiva de que a remoção destas aminas se deu de tal forma que seu resíduo no efluente final não foi capaz de gerar ecotoxicidade aguda quantificável.

Tabela 8 – Ecotoxicidade esperada para o DB22 e aminas aromáticas que formam partes de sua estrutura

Composto	Ecotoxicidade esperada
 *Direct black 22*	Baixa toxicidade Alto peso molecular ⇒ Molécula impermeável através da membrana celular Grande quantidade de grupos sulfônicos ⇒ Hidrofílico e lipofóbico: limitação da permeabilidade na membrana (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016)[a]
 1,2,4-triamino-benzeno	Apresenta toxicidade aguda (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016)
 3,6-diamino-4-hidróxinaftaleno-2-sulfonato  2,6-diamino-4-hidróxinaftaleno-1-sulfonato  5-amino-2[(4-aminofenil)amino]benzenosulfonato	Presença de grupo sulfônico ⇒ Apresentam toxicidade muito inferior a seus análogos sem grupos sulfônicos (GOTTLIEB *et al.*, 2003)[b]

[a]Os autores citados não trabalharam diretamente com DB22, todavia chegaram a conclusões que puderam ser estendidas a este corante

[b]Os autores citados não trabalharam diretamente com as aminas aromáticas discutidas, todavia chegaram a conclusões que puderam ser estendidas a estes compostos

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Coeficiente de produção celular e idade do lodo

Ao final dos 107 dias de operação, R1, R2 e R3 apresentaram concentrações de SSV no licor misto de 2,749; 2,770 e 2,752 g/L, respectivamente. Já as respectivas idades do lodo em R1, R2 e R3 foram de 62,5; 31,3 e 32,3 dias. Idades do lodo tais como as observadas são requeridas para melhor desempenho operacional de RBSs tratando efluente têxtil, como observado por Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) e Farabegoli *et al*. (2010).

O coeficiente de produção celular Y, que relaciona o crescimento da comunidade bacteriana com o total de DQO consumida, foi 0,0301; 0,0476 e 0,0441 kgSSV/kgDQO, respectivamente para R1, R2 e R3.

O reator anaeróbio apresentou menor produção celular e, consequente, maior idade do lodo que os reatores com microaeração. A degradação anaeróbia sob condições metanogênicas tem saldo energético substancialmente inferior ao da respiração aeróbia, com oxigênio como aceptor final de elétrons. Na degradação de glicose, por exemplo, o processo anaeróbio tem ganho energético de apenas 400 kJ/mol e o aeróbio, de 2900 kJ/mol (MADIGAN *et al*., 2010). Isto justifica o maior crescimento dos lodos que usaram oxigênio, ainda que em baixas concentrações, na degradação de parte da matéria orgânica a cada batelada.

A produção celular nos três reatores foi superior à observada por Amaral *et al*. (2014) (0,0125 kgSSV/kgDQO) em um reator UASB piloto utilizado para tratamento de efluente têxtil real. No estudo citado, a principal fonte de carbono do reator foi o amido, material normalmente presente em efluentes têxteis reais e com origem na desengomagem dos tecidos. O etanol usado em R1, R2 e R3 foi um substrato de metabolização mais simples que o amido e com maior solubilização na água, gerando melhores condições de aproveitamento. Além disso, efluentes têxteis reais carregam muitos outros produtos químicos que, de alguma forma, podem interferir negativamente no desempenho de processos biológicos, como metabisulfito de sódio, um desinfetante (oxidante) utilizado pela indústria têxtil no citado estudo (AMARAL *et al*., 2014).

Frente ao tratamento anaeróbio de esgoto doméstico, o coeficiente de produção celular dos reatores foi levemente abaixo do observado por Tawfik, El-Gohary e Temmink (2010) (0,06 kgVSS/kgDQO) e esteve na faixa dos valores apresentados por Barros *et al*. (2015) (0,03 – 0,18 kgSSV/kgDQO). Ambos os

trabalhos utilizaram reatores UASB. Neste comparativo, fica claro que o crescimento celular em R1, R2 e R3 sofreu algum tipo de inibição, visto que, mesmo com injeção do oxigênio em R2 e R3, os valores de Y não superaram a faixa observada para o tratamento anaeróbio de esgoto sanitário. A presença de compostos recalcitrantes como o DB22 e as aminas aromáticas tóxicas pode ter causado esta inibição, o que será discutido na seção 4.4.3.

4.4 Perfis temporais de ciclo

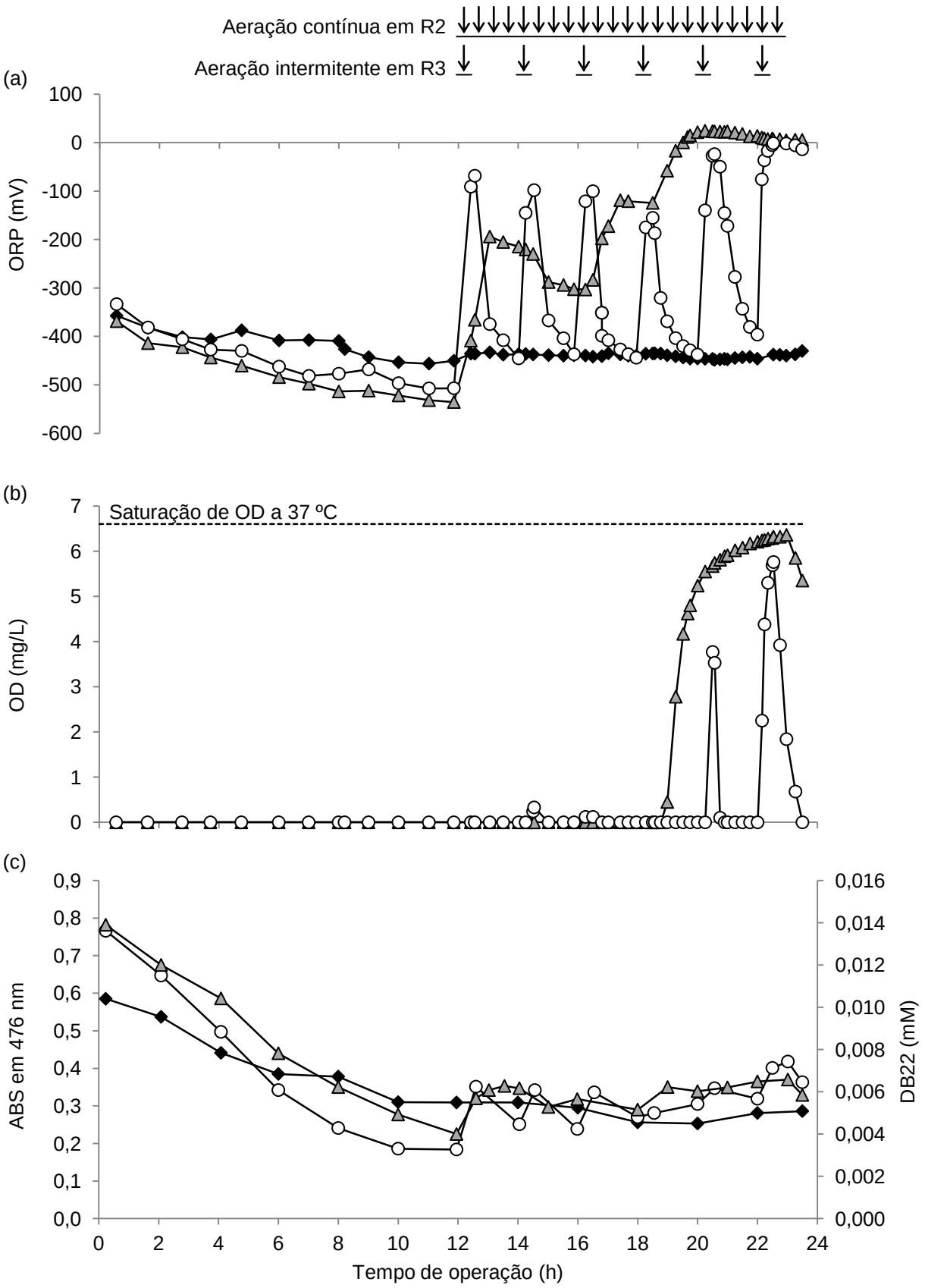
4.4.1 ORP e OD

Os perfis temporais das bateladas de cada reator foram analisados durante um ciclo no estado de equilíbrio estacionário aparente. A Figura 7 traz os perfis de ORP, OD e DB22 para os reatores.

Os valores de ORP durante as primeiras 12 h de operação em R1, R2 e R3 atingiram mínimos de -450, -535 e -507 mV, respectivamente. Estes valores são baixos o suficiente para permitirem a coexistência da redução descolorativa do DB22 e da metanogênese. Para redução de ligações azo, o ORP do equivalente reduzido (e.g. azoreductase ou mediador redox) deve ser inferior ao do corante azo, tornando possível o transporte de elétrons. Em sistemas anaeróbios-aeróbios, Lourenço, Novais e Pinheiro (2001) observaram que a ocorrência de ORPs inferiores a -400 mV foi necessária para redução efetiva de ligações azo. Outros autores sugerem uma faixa menos restritiva (-100 a -500 mV) como a usual para a redução descolorativa de corantes azo (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Ao mesmo tempo, em reatores metanogênicos, o valor ótimo de ORP está também referenciado como inferior a -300 ou -400 mV (HARPER; POHLAND, 1986).

A microaeração a partir de 12 h em R2 elevou o potencial de oxirredução lentamente até 0 mV (19,5 h de operação), atingindo seu máximo de +23 (20,5 h). Em R3, ORP variou entre -445 (14 h) e -2 (23 h), apresentando rápida subida durante os períodos microaerados e rápido declínio em condições novamente anaeróbias. O consumo imediato de oxigênio dissolvido pela comunidade bacteriana na degradação da matéria orgânica foi o responsável pelo decaimento do ORP, como demonstrado anteriormente por Kato, Field e Lettinga (1997).

Figura 7 – ORP (a), OD (b) e ABS em 476 nm (indicativo de DB22) (c) em um ciclo típico do estado estacionário aparente em R1 (♦), R2 (▲) e R3 (○)



Fonte: Elaborada pelo autor

O comportamento do oxigênio dissolvido foi especialmente intrigante. Nenhum oxigênio foi detectado durante a microaeração contínua em R2 até 19 h de operação. Em R3, pequenos picos de 0,33 e 0,12 mg/L apareceram em 14,5 e 16,3 h, respectivamente. As maiores concentrações de OD em R3 (20,5 e 22,5 h) logo foram utilizadas pela comunidade bacteriana depois de cessada a microaeração, sem acúmulo no meio. Os valores se tornaram próximos à saturação para 37ºC (calculado para a salinidade dos efluentes) em 23 e 22,5 h em R2 e R3, respectivamente. Assim como o ORP, o aumento do OD ocorreu logo após o total consumo de matéria orgânica biodegradável em R2 e R3 (Figura 7b), indicando que os valores nulos de oxigênio mesmo sob microaeração deveram-se ao uso imediato como aceptor de elétrons para metabolização da matéria orgânica (parcela proveniente do etanol e aminas aromáticas).

4.4.2 Corante e aminas aromáticas

A Figura 7(c) também mostra a degradação do DB22, com diminuição da absorbância em 476 nm (comprimento de onda de absorbância máxima para o corante) durante o ciclo de R1 e durante as fases anaeróbias de R2 e R3. Os perfis de ciclo da absorbância entre 200 e 350 nm, faixa característica das aminas aromáticas, para cada reator, estão na Figura 8. Parâmetros cinéticos serão analisados no item 4.4.4.

A degradação anaeróbia de DB22 (Figura 7c) acompanhou a formação de aminas aromáticas. Durante a fase microaerada, entretanto, o que se observou foi um aumento sutil da absorbância em 476 nm, em R2 e R3, após o início da microaeração. Em R3, a absorbância em 476 nm aumentou com a injeção de ar e diminuiu quando a microaeração cessou, sucessivamente, seguindo a intermitência da injeção de ar. Concomitantemente, as aminas aromáticas foram removidas de R3, com certa oscilação, como mostra a Figura 8. Já em R2, a partir de 12 h de ciclo, uma remoção estável de aminas foi observada também sob a ação do oxigênio.

O aumento de absorbância em 476 nm se deu pela autoxidação das aminas aromáticas na presença de oxigênio. Em geral, a autoxidação é um fenômeno mais rápido que a degradação biológica das aminas aromáticas (TAN et al., 1999). Os compostos autoxidados possuem alto peso molecular, não são passíveis de

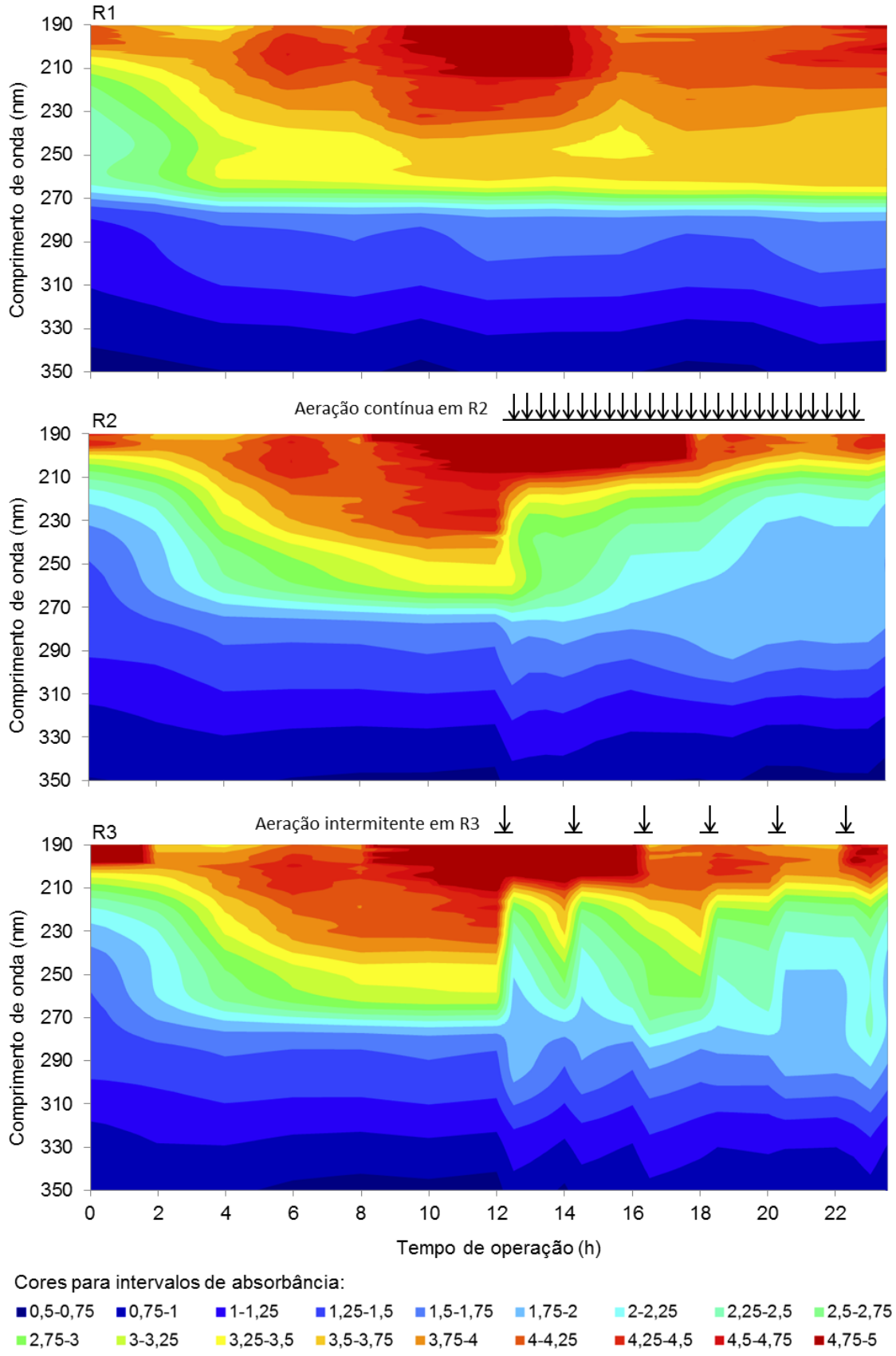
degradação aeróbia e absorvem cor no espectro visível (BARSING et al., 2011; JONSTRUP et al., 2011). Kudlich *et al*. (1999) reportou autoxidação em *o*-aminohidróxinaftalenos e Barsing *et al*. (2010) mostrou que aminas aromáticas orto-hidróxi-substituídas são mais suscetíveis à autoxidação que aminas para e meta-hidróxi-substituídas.

Ao final da fase anaeróbia de R2 e R3 foram encontradas as menores concentrações de DB22. Isto indica que o monitoramento da absorbância no efluente final (discutido no item 4.1.2) subestimou a eficiência de remoção de DB22 dos sistemas com microaeração pela interferência de compostos autoxidados. No final da fase anaeróbia, a concentração de DB22 medida pelo método espectrofotométrico em R2 e R3 foi 0,004 e 0,003 mM, respectivamente. Após a microaeração, no final do ciclo, os valores de absorbância em 476 nm ascenderam por interferência dos compostos autoxidados e indicaram falsamente um aumento da concentração de DB22 até 0,006 mM em ambos os reatores.

A diminuição da cor nos intervalos anaeróbios de R3 e o aumento da concentração de aminas aromáticas sugere que os compostos autoxidados foram mais uma vez reduzidos em ambiente anaeróbio. No pico seguinte de microaeração, sob a ação do oxigênio, as aminas geradas se autoxidaram novamente. Esta oscilação ocorreu durante todo o período de microaeração intermitente. Mesmo sob alternância de formação e consumo, a tendência geral para aminas aromáticas em R3 foi a mesma que em R2: diminuição da concentração no meio com o tempo, como será analisado na seção 4.4.4.

Estes fenômenos mostram que a totalidade das aminas aromáticas não foi mineralizada nos reatores, sendo a autoxidação um fenômeno considerável para a diminuição da concentração de aminas. Assim como o DB22, os resíduos de compostos autoxidados não geraram ecotoxicidade aguda em *Vibrio fischeri*, o que deve estar relacionado ao alto peso molecular de tais compostos. Fica evidente que a descoloração redutiva não foi um fenômeno irreversível, como também observado por Kudlich *et al*. (1999). Todavia, a parcela de cor que retornou ao efluente não foi expressiva a ponto de tornar os tratamentos anaeróbios-microaerados menos eficientes em remoção de cor que o tratamento puramente anaeróbio. Outros trabalhos reportaram ineficiência severa na remoção de cor do tratamento devido à autoxidação (e.g. JONSTRUP *et al*., 2011), o que não foi o caso em R2 e R3.

Figura 8 – Varreduras em comprimentos de onda característicos de aminas aromáticas em um ciclo típico do estado estacionário aparente para R1, R2 e R3



Fonte: Elaborada pelo autor

4.4.3 Etanol e AGVs

Os perfis de etanol e AGVs (compostos intermediários da degradação anaeróbia do etanol) estão na Figura 9. O etanol foi completamente consumido ainda nas fases anaeróbias, em 8 h de ciclo para R2 e R1 e 10 h para R3. Em todos os reatores foram identificados os mesmos AGVs: ácido acético e propiônico. Nenhum outro foi observado em concentrações detectáveis (ácido fórmico não é detectado via cromatografia gasosa).

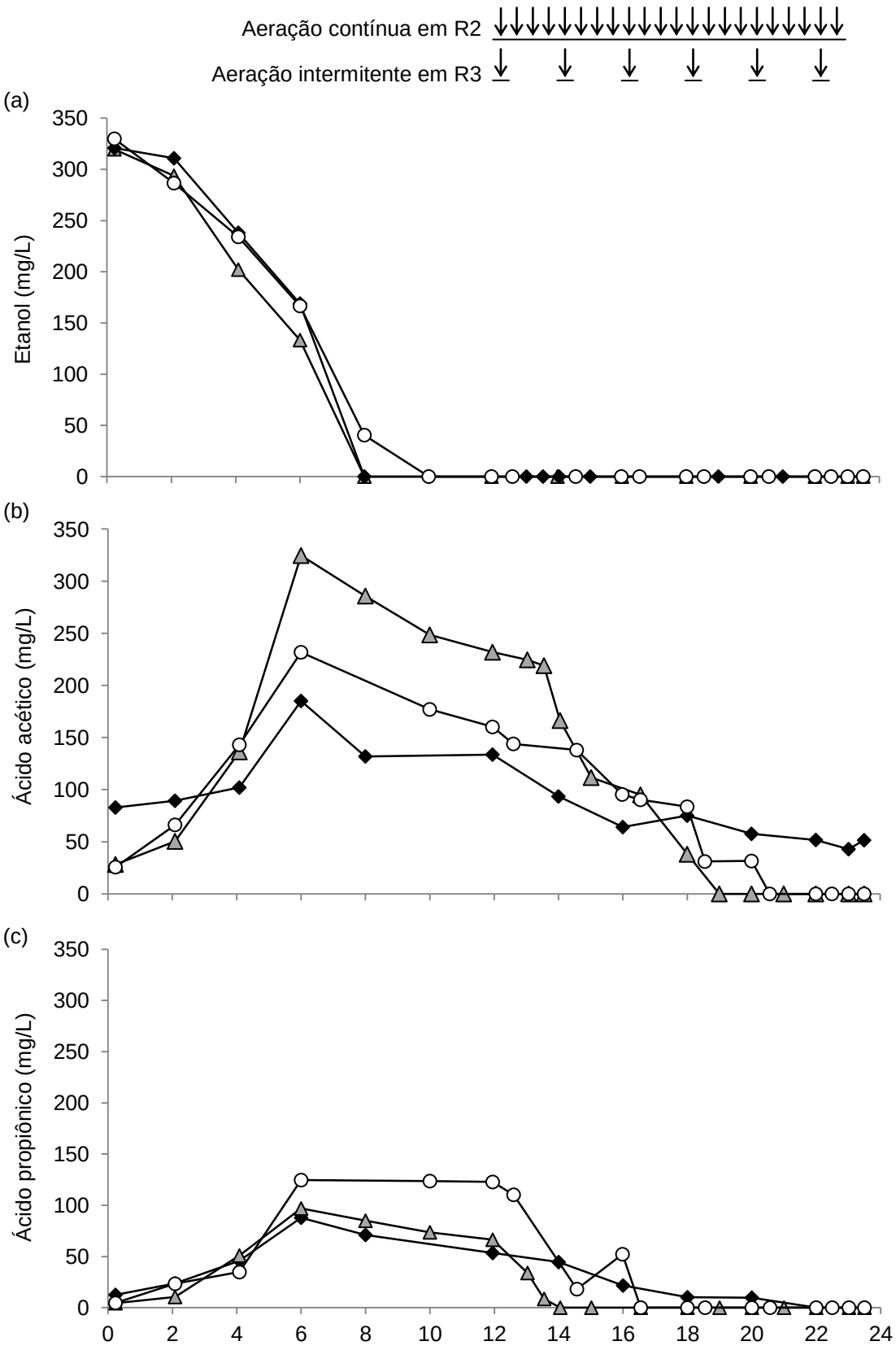
Normalmente, a conversão de etanol até metano se dá com ácido acético como único intermediário, com um mol de ácido acético sendo formado a partir de cada mol de etanol (SMITH; MCCARTY, 1989). Não obstante, Schink, Kremer e Hansen (1987) descreveram a fermentação de ácido propiônico a partir do etanol, com formação simultânea de 2/3 mols de ácido propiônico e um 1/3 mols de ácido acético a partir de cada mol de etanol. A conversão de etanol a metano e o papel dos compostos intermediários também para a redução descolorativa de DB22 estão indicados na Figura 10. As equações químicas e os ganhos energéticos das reações da Figura 10 estão sumarizadas na Tabela 9.

R1 terminou seu ciclo típico do estado estacionário ainda com 52 mg/L de ácido acético no efluente. Em R2 e R3, a partir do início da microaeração, o ácido acético e o propiônico foram rápida e completamente consumidos.

Nos intervalos anaeróbios entre os picos de microaeração de R3, não foi verificada degradação de AGVs em termos de DQO, uma vez que as variações na concentração de um AGV foram compensadas com variações na concentração do outro, sem alteração da DQO calculada entre os pontos. Estes intervalos anaeróbios não contribuíram com a geração de metano nos reatores. Isto sugere que a metanogênese também não ocorreu em R2 e R3 durante a microaeração. A comunidade bacteriana facultativa teve seu metabolismo convertido para aeróbio e as arqueas metanogênicas ficaram alijadas do processo por condições desfavoráveis de ORP e presença de um aceptor de elétrons mais favorável (O_2).

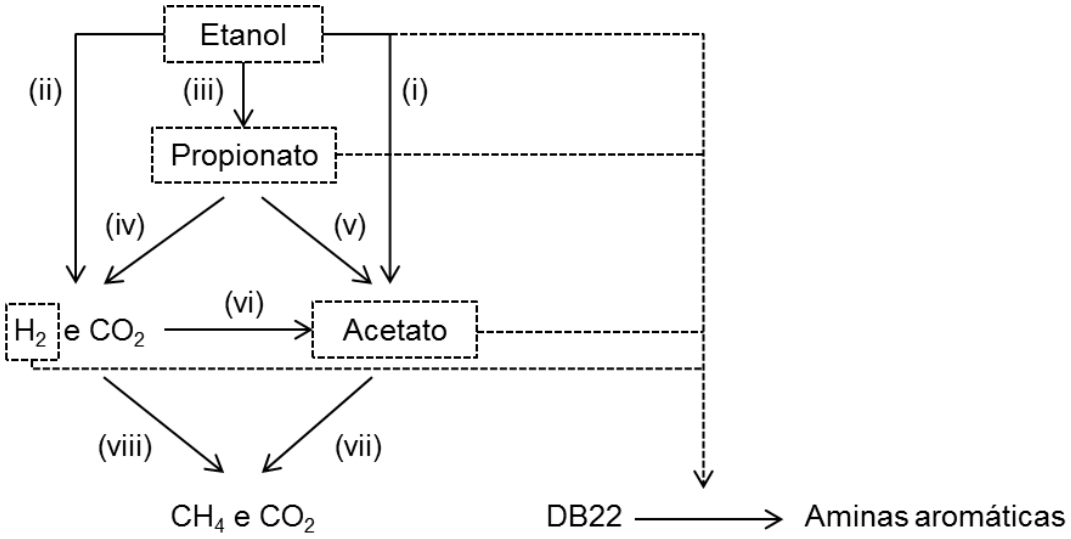
A eficácia da degradação do etanol e dos AGVs nos três reatores desqualifica a hipótese da seção 4.3 de que a comunidade bacteriana teve sua atividade inibida pela presença de compostos recalcitrantes e tóxicos.

Figura 9 – Etanol (a), ácido acético (b) e ácido propiônico (c) em um ciclo típico do estado estacionário aparente em R1 (♦), R2 (▲) e R3 (○)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 10 – Caminho proposto para degradação anaeróbia de etanol em R1, R2 e R3



Fonte: O autor

Tabela 9 – Reações de degradação anaeróbia de etanol em R1, R2 e R3

	Reação	$\Delta G'_0$ (kJ) [a]
(i) e (ii)	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+ 9,6
(i) e (iii)	$3CH_3CH_2OH + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + 2CH_3CH_2COO^- + H^+ + 3H_2O$	-124,5
(iv) e (v)	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	+76,1
(vi)	$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-104,6
(vii)	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31,0
(viii)	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	+48,1

[a] $\Delta G'_0$ é a mudança na energia livre na condição padrão

Fonte: Adaptado de Harper e Pohland (1986), Schink, Kremer e Hansen (1987) e Mucha, Lingens e Trösch (1988)

Ao contrário da redução de corantes azo, que ocorre por meio da ação de enzimas não específicas e em vários substratos, inclusive hidrogênio (DOS SANTOS *et al*., 2006; RASSOL; MAHMOUD; LEE, 2015), a metanogênese ocorre em um número limitado de substratos, sendo acetato, dióxido de carbono e hidrogênio os mais reportados (MUYZER; STAMS, 2008), como na Figura 10. Contudo, a descoloração foi responsável pela remoção de uma parcela ínfima de DQO. O DB22 tem 4 ligações azo e são necessários 16 mols de elétrons na redução descolorativa de 1 mol de DB22. Dessa forma, trabalhando-se com os equivalentes reduzidos em termos da matéria orgânica que os fornece, cada mol de DB22 requer 128 g de DQO neste processo. No ciclo completo de R1 e nas fases anaeróbias de R2 e R3, o

consumo de DQO para redução das ligações azo foi de apenas 0,7, 0,9 e 1,0 % da DQO consumida em cada reator, respectivamente.

Ainda que todo o enxofre presente na molécula de DB22 fosse convertido aerobiamente a sulfato, a utilização do sulfato como aceptor de elétrons levaria a um consumo de DQO de 5,76 mg/L nos reatores (relação DQO/Sulfato de 0,67). Desta forma, a sulfetogênese foi considerada desprezível para degradação da matéria orgânica neste estudo. Assim, a partir dos dados de etanol e AGVs, também se observou que a metanogênese foi responsável pelo consumo de 99,3, 49,8 e 49,6% da DQO consumida em R1, R2 e R3, respectivamente. Já a aerobiose em R2 e R3 respondeu por 49,3 e 49,4%, repectivamente. Sponza e Işik (2005) e Yaşar, Cirik, Çinar (2012), com efluente têxtil sintético em sistemas anaeróbios-aeróbios, encontraram maior contribuição da anaerobiose para remoção de DQO. Por outro lado, Ong *et al*. (2005), também com efluente sintético, notou maior contribuição da degradação aeróbia. Amaral *et al*. (2014) observou igual contribuição das unidades anaeróbia e aeróbia no tratamento de água residuária têxtil real. No presente estudo, a degradação anaeróbia via metanogênese e a aeróbia tiveram igual importância para remoção de DQO nos reatores com microaeração, sem diferenças entre os processos microaerados contínuo e intermitente.

4.4.4 Cinética

As constantes cinéticas foram determinadas a partir dos dados de perfil temporal de DB22, aminas aromáticas e etanol e AGVs (em termos de DQO) apresentados anteriormente. No cálculo da cinética de aminas aromáticas, utilizou-se o parâmetro AA apresentado na seção 3.7. As constantes cinéticas calculadas estão na Tabela 10.

DB22 e aminas aromáticas tiveram melhor ajuste de primeira ordem. Naturalmente, se a degradação de DB22 obedece a uma equação de primeira ordem, a formação de aminas aromáticas acompanha a mesma tendência. Já DQO teve ajustes adequados com constantes de ordem zero e de primeira ordem. Seria equivocado escolher primeira ordem como melhor alternativa, uma vez que este ajuste assume uma dependência da velocidade de degradação em relação à concentração do substrato, o que foi provado não existir pelo modelo de ordem zero.

Tabela 10 – Constante (k) e qualidade do ajuste cinético (R^2) dos principais parâmetros em um ciclo típico dos reatores em estado estacionário aparente

		DB22		**Aminas aromáticas**		**DQO**	
Ordem		1		1		0	
Unidade		h^{-1}		h^{-1}		mg/(L.h)	
		k	R^2	k	R^2	k	R^2
R1	Anaerobiose	-0,060	0,96	0,048	0,91	-49	0,86
R2	Anaerobiose	-0,104	0,99	0,067	0,89	-32	0,99
	Microaerofilia	-	-	-0,054	0,93	-54	0,92
R3	Anaerobiose	-0,134	0,97	0,063	0,85	-31	0,92
	Microaerofilia	-	-	-0,050	0,29	-44	0,92

Fonte: Elaborada pelo autor

Para efeito de comparação, Farabegoli *et al*. (2010) encontrou valores de $k_{corante}$ entre -0,258 (para 0,03 mM de corante) a -0,060 h^{-1} (para 0,05 mM de corante). Os autores trabalharam com o corante monoazo *Reactive Red 195*. O DB22 parece se degradar mais lentamente, como mostrado por Amorim *et al*. (2013). Neste estudo, os autores observaram $k_{corante}$ de -2,38. 10^{-4} mM/h (ordem zero) para o DB22. O trabalho de van der Zee, Lettinga e Field (2001) mostrou grandes variações para $k_{corante}$ para diferentes corantes azo em lodo granular anaeróbio. O maior valor encontrado foi -0,692 h^{-1} para o *Direct Red 79* (diazo). No mesmo trabalho, valores próximos aos observados em R1, R2 e R3 foram encontrados para os corantes *Direct Black 19* (tetra-azo, -0,125 h^{-1}), *Reactive Orange 16* (monoazo, -0,088 h^{-1}), *Direct Yellow 50* (diazo, -0,083 h^{-1}), *Mordant Yellow 10* (monoazo, -0,078 h^{-1}), *Mordant Orange 1* (monoazo, -0,0725 h^{-1}) e *Direct Yellow 12* (diazo, -0,049 h^{-1}). Os autores citam o DB22. Contudo, em uma lista de 22 corantes, este foi o único para o qual não relataram uma constante cinética.

R2 e R3 apresentaram velocidade de degradação de DB22 em sua fase anaeróbia 73 e 123% superiores a R1, respectivamente (também calculado de 0 a 12h para efeito de comparação). A formação de aminas aromáticas em R2 e R3 também foi mais rápida que em R1 (40 e 31% maiores, respectivamente).

A velocidade de degradação de DB22 e a de formação de aminas tiveram igual tendência, mostrando bom ajuste do modelo cinético de aminas aromáticas proposto. As diferenças numéricas estão relacionadas às limitações do método espectrofotométrico para análise de compostos aromáticos.

Durante a microaeração, R2 e R3 apresentaram desempenho muito semelhante quanto à velocidade de remoção de aminas aromáticas. O baixo valor de R^2 para R3 se refere às grandes oscilações da concentração destes compostos, causada pela intermitência da microaeração, como pode ser visto na Figura 8.

Na remoção de DQO, R1 foi mais rápido que os demais reatores durante a etapa metanogênica do ciclo (0 a 12 h). Apenas durante a microaeração, como já esperado, os reatores R2 e R3 atingiram maior velocidade de remoção de matéria orgânica, com R2 um pouco mais rápido que R3. Como já foi discutido, durante os intervalos anaeróbios de R3, não houve degradação efetiva de matéria orgânica, o que desacelerou o processo. É importante notar, entretanto, que a microaeração em R2 foi 4 vezes mais longa que em R3, mas a velocidade de mineralização do etanol e AGVs foi apenas 23% superior.

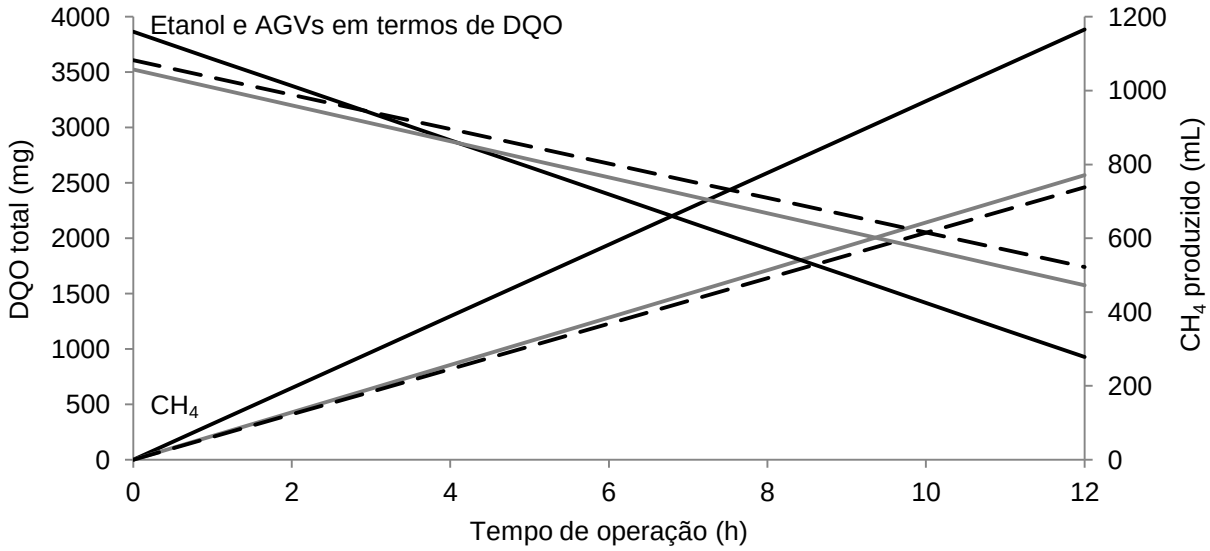
4.4.5 Considerações sobre metanogênese e redução descolorativa em RBSs anaeróbios-microaerados

A partir da cinética de degradação de DQO e descontada a parcela utilizada na descoloração redutiva do DB22, foi possível determinar o volume de metano (CH_4) produzido nos reatores durante o ciclo no equilíbrio estacionário aparente. Cada 1 g de DQO consumida na degradação anaeróbia via metanogênese resulta em 397 mL de CH_4 seco a 37ºC (GREEN; PERRY, 2007). Os resultados para esta estimativa estão na Figura 11.

Os valores de k_0 calculados para a metanogênese em R1, R2 e R3 foram 19,4, 12,6 e 12,3 mL/(L.h), respectivamente. Observou-se que as estimativas da produção de metano em R2 e R3 foram 35 e 37% inferiores à produção em R1. Ao mesmo tempo, R2 e R3 degradaram DB22 a taxas 73 e 123% maiores que a de R1, como já citado.

Dos Santos *et al*. (2006) apontaram que a descoloração redutiva de corantes azo ocorre por reações químicas com equivalentes redutores produzidos por bactérias fermentativas. Arqueas metanogênicas utilizam estes equivalentes redutores na produção de metano. O mesmo grupo de microrganismos também pode transferir os equivalentes para a redução de corante, mas esta não é uma propriedade global entre as arqueas metanogênicas, que normalmente competem entre si.

Figura 11 – Volume de metano produzido acumulado a partir do consumo de DQO calculado pelos parâmetros cinéticos de 0 a 12 h de ciclo (anaerobiose) em R1 (——), R2 (——) e R3 (– –)



Fonte: Elaborada pelo autor

Em R2 e R3, mais um fator que deve ser levado em conta é a presença do oxigênio em condições cíclicas. Kato, Field e Lettinga (1997), analisando a resistência de metanogênicas ao oxigênio, observaram que concentrações de OD entre 0,05 e 6 mg/L causaram inibição de 50% da atividade metanogênica de lodos anaeróbios granulares.

Desta forma, o oxigênio foi fator inibitório para a metanogênese durante as fases anaeróbias dos reatores com microaeração. Como consequência, o acúmulo de AGVs nas fases anaeróbias destes reatores foi maior que nas 12 primeiras horas de R1 (Figura 9). A inibição da metanogênese favoreceu o transporte de equivalentes redutores para a redução do corante azo, elevando a velocidade da descoloração. Destaca-se ainda que o oxigênio nos reatores com microaeração foi mais danoso para a comunidade metanogênica que o acúmulo de aminas aromáticas comprovadamente tóxicas no reator anaeróbio.

5 CONCLUSÕES

O estado de equilíbrio estacionário aparente se estabeleceu nos reatores por volta do 58º dia de operação. A microaeração intermitente não alterou a eficiência global de remoção de matéria orgânica e do corante DB22, quando comparada à aplicação do processo com microaeração contínua ou puramente anaeróbio. Eficiências médias de remoção de DQO 76,4; 79,5 e 81,4% foram observadas para os reatores R1 (totalmente anaeróbio), R2 (com fase microaerada contínua) e R3 (com fase microaerada intermitente), respectivamente. As eficiências médias de remoção do corante tetra-azo DB22 foram 81,4; 75,5 e 76,8%, respectivamente.

Nos reatores anaeróbios-microaerados, a degradação anaeróbia e a microaerofílica responderam por metade da degradação total da matéria orgânica cada, mais uma vez sem diferença significativa entre a microaeração contínua e a intermitente.

R1, R2 e R3 apresentaram coeficientes de produção celular de 0,0301; 0,0476 e 0,0441 kgSSV/kgDQO, respectivamente. As maiores diferenças se deram entre o reator anaeróbio e os com fase microaerada, uma vez que o ganho energético na presença de oxigênio e, portanto, a produção celular são maiores.

O reator anaeróbio apresentou grande acúmulo de aminas aromáticas, gerando efluente final com valor de unidade toxicológica de 88,15 (ecotoxicidade aguda em *Vibrio fischeri*), o que indica a diluição em que houve 50% de inibição na luminescência dos organismos. Os reatores microaerados atingiram remoções iguais de aminas aromáticas e seus efluentes não apresentaram toxicidade aguda quantificável.

A redução descolorativa do DB22 e a metanogênese coexistiram durante as fases anaeróbias em potenciais de oxirredução entre -450 e -535 mV. A microaeração elevou o potencial de oxirredução até próximo a 0 mV, quando ocorreram a degradação aeróbia da matéria orgânica e das aminas aromáticas. Em paralelo, a autoxidação de algumas aminas aromáticas foi observada, causando retorno de uma parcela de cor ao efluente. A autoxidação, entretanto, não foi excessiva a ponto de comprometer a eficiência de remoção de cor do tratamento combinado.

A análise das constantes cinéticas evidenciou o papel da microaeração na alteração do equilíbrio entre metanogênese e descoloração redutiva, com

favorecimento do segundo processo. A presença cíclica do oxigênio impactou a metanogênese (estimada) em R2 e R3, com maior acúmulo de AGVs antes do início da fase microaerada frente aos resultados de R1. Por outro lado, a descoloração redutiva do DB22 foi acelerada nos reatores microaerados. A explicação reside no favorecimento do transporte de equivalentes redutores para redução do DB22, uma vez que a atividade metanogênica estava inibida. Também é importante notar que o oxigênio nos reatores com microaeração comprometeu a metanogênese com maior intensidade que o acúmulo de aminas aromáticas tóxicas no reator anaeróbio.

No geral, os resultados evidenciam a eficácia da microaeração intermitente frente às demais alternativas testadas. O processo utilizou apenas 25% do tempo de microaeração do processo contínuo avaliado em paralelo e resultou em eficiência equiparável na remoção de corante, DQO e toxicidade. Ficou claro que a microaeração contínua teve duração supérflua. Economia com aeração pode ser alcançada a partir de injeções intermitentes, mantendo os mesmos resultados finais.

Ainda há bastante o que se investigar sobre o comportamento de grupos microbianos anaeróbios-microaerofílicos em RBSs no tratamento de efluente têxtil. Dentre as possibilidades para a continuidade deste trabalho, sugere-se:

a) a identificação das aminas aromáticas e a avaliação de sua recalcitrância ao tratamento microaerado, assim como seu potencial de autoxidação;
b) a comparação da diversidade microbiana dos três reatores com diferentes condições operacionais, através de técnicas de biologia molecular, identificando os microrganismos mais importantes para cada processo; e
c) uma investigação aprofundada acerca das enzimas atuantes nas principais reações e o efeito do oxigênio em condições cíclicas sobre sua produção.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Relatório de Atividades ABIT 2015**. São Paulo: Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção, 2015.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.

AMARAL, F. M. *et al.* Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. **Bioresource technology**, 2014. v. 163, p. 364–369.

AMARAL, F. M. *et al*. Micro-aerating an UASB reactor to promote the complete removal of the azo dye Direct Black 22. In: 14th WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 2015, Viña del Mar. **Anais...** Viña del Mar: International Water Association, 2015.

AMORIM, S. M. *et al.* Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. **Clean - soil, air, water**, 2013. v. 41, n. 9, p. 928–933.

ARORA, P. K. Bacterial degradation of monocyclic aromatic amine. **Frontiers in microbiology**, 2015. v. 6, p. 1–14.

BAÊTA, B. E. L. *et al.* Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. **Chemical engineering journal**, 2015. v. 259, p. 936–944.

BALAPURE, K.; BHATT, N.; MADAMWAR, D. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. **Bioresource technology**, 2015. v. 175.

BARROS, K. K. *et al.* The influence of excess sludge discharge on the performance of a full-scale uasb reactor. **Water practice & technology**, 2015. v. 10, n. 2, p. 250.

BARSING, P. *et al.* Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines. **Bioresource technology**, 2011. v. 102, n. 2, p. 765–771.

CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. **Reviews in environmental science and biotechnology**, 2011. v. 10, n. 2, p. 125–137.

CETESB. **Norma Técnica L5.227**: Teste de toxicidade com a bactéria luminescente Vibrio fischeri (método de ensaio). São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2001.

CHEN, G. *et al.* Aerobic degradation of sulfanilic acid using activated sludge. **Water research**, 2012. v. 46, n. 1, p. 145–151.

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento,

bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília: Diário Oficial da União, 2011.

COUGHLIN, M. F.; KINKLE, B. K.; BISHOP, P. L. Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. **Chemosphere**, 2002. v. 46, n. 1, p. 11–19.

CPRH. **CPRH N 2.001**: Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. Recife: Agência Estadual de Meio Ambiente, 2003.

DA SILVA, M. E. R. *et al.* Sequential anaerobic/aerobic treatment of dye-containing wastewaters: colour and cod removals, and ecotoxicity tests. **Applied biochemistry and biotechnology**, 2012. v. 166, n. 4, p. 1057–1069.

DOS SANTOS, A. B. *et al.* The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium. **Enzyme and microbial technology**, 2006. v. 39, n. 1, p. 38–46.

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**, 2007. v. 98, n. 12, p. 2369–2385.

EL PAÍS (Madri). **Mucho empleo, enorme precariedad.** 2014. Disponível em: <elpais.com/elpais/2014/04/15/planeta_futuro/1397577261_900969.html>. Acesso em: 01 set. 2016.

FARABEGOLI, G. *et al.* Decolorization of reactive red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. **Biochemical engineering journal**, 2010. v. 52, n. 2–3, p. 220–226.

FERRAZ, A. D. N. *et al.* Textile effluent treatment in a uasb reactor followed by submerged aerated biofiltration. **Water science and technology**, 2011. v. 64, n. 8, p. 1581–1589.

FERRAZ, E. R. A.; GRANDO, M. D.; OLIVEIRA, D. P. The azo dye disperse orange 1 induces dna damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in daphnia similis and vibrio fischeri. **Journal of hazardous materials**, 2011. v. 192, n. 2, p. 628–633.

FIELD, J. A. *et al.* Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. **Antonie van leeuwenhoek**, 1995. v. 67, n. 1, p. 47–77.

FLORENCIO, L. *et al.* Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. **Journal of fermentation and bioengineering**, 1993. v. 75, n. 5, p. 368–374.

FRANCA, R. D. G. *et al.* Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater. **Water research**, 2015. v. 85, p. 327–336.

FRANCISCON, E. *et al.* Microaerophilic-aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative klebsiella sp. strain vn-31. **Process biochemistry**, 2009. v. 44, n. 4, p. 446–452.

FRIJTERS, C. T. M. J. *et al.* Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. **Water research**, 2006. v. 40, n. 6, p. 1249–1257.

FROEHNER, K.; BACKHAUS, T.; GRIMME, L. H. Bioassays with vibrio fischeri for the assessment of delayed toxicity. **Chemosphere**, 2000. v. 40, n. 8, p. 821–828.

GAVAZZA, S.; GUZMAN, J. J. L.; ANGENENT, L. T. Electrolysis within anaerobic bioreactors stimulates breakdown of toxic products from azo dye treatment. **Biodegradation**, 2015. v. 26, n. 2, p. 151–160.

GOTTLIEB, A. *et al.* The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal of biotechnology**, 2003. v. 101, n. 1, p. 49–56.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. Ed. Mac-Graw-Hill Professional Publishing, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, 2000. v. 23, n. 1, p. 71–78.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and bioengineering**, 1986. v. 18, p. 585–602.

JENNINGS, V. L. K.; RAYNER-BRANDES, M. H.; BIRD, D. J. Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (vibrio fischeri): a comparison of three commercial systems. **Water research**, 2001. v. 35, n. 14, p. 3448–3456.

JONSTRUP, M. *et al.* Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: decolourisation and amine degradability. **Desalination**, 2011. v. 280, n. 1–3, p. 339–346.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

KATO, M. T.; FIELD, J. LETTINGA, G. Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment. **Brazilian journal of chemical engineering**, 1997. v. 14, n. 4, p. 1–12.

KECK, A. *et al.* Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of sphingomonas sp. strain bn6. **Applied and environmental microbiology**, 1997. v. 63, n. 9, p. 3684–3690.

KHAN, R.; BHAWANA, P.; FULEKAR, M. H. Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review. **Reviews in environmental science and biotechnology**, 2013, v. 12, n. 1, p. 75-97.

KHAN, Z. *et al.* Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye – reactive red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. **International biodeterioration & biodegradation**, 2014. v. 94, p. 167–175.

KHOMENKOV. V.G. *et al*. Organization of metabolic pathways and molecular-genetic mechanisms of xenobiotic degradation in microorganisms: a review. **Applied Biochemistry and Microbiolog**, 2008. v. 44, n. 2, p. 117-135.

KOUPAIE, E. H.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, S. H. Evaluation of integrated anaerobic/aerobic fixed-bed sequencing batch biofilm reactor for decolorization and biodegradation of azo dye acid red 18: comparison of using two types of packing media. **Bioresource technology**, 2013. v. 127, p. 415–421.

KUDLICH, M. *et al.* Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. **Applied microbiology and biotechnology**, 1996. v. 46, n. 5–6, p. 597–603.

KUDLICH, M. *et al.* Autoxidation reactions of different aromatic o-aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. **Environmental science and technology**, 1999. v. 33, n. 6, p. 896–901.

KUMAR, A. N.; REDDY, C. N.; MOHAN, S. V. Biomineralization of azo dye bearing wastewater in periodic discontinuous batch reactor: effect of microaerophilic conditions on treatment efficiency. **Bioresource technology**, 2015. v. 188, p. 56–64.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of biotechnology**, 2001. v. 89, n. 2–3, p. 163–174.

MADIGAN, M T. *et al*. **Microbiologia de Brock**. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MUCHA, H.; LINGENS, F.; TRÖSCH, W. Conversion of propionate to acetate and methane by syntrophic consortia. **Applied microbiology and biotechnology**, 1988. v. 27, n. 5–6, p. 581–586.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature reviews - Microbiology**, 2008. v. 6, n. 6, p. 441–454.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International biodeterioration and biodegradation**, 2007. v. 59, n. 2, p. 73–84.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (vibrio fischeri) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment international**, 2006. v. 32, n. 2, p. 265–268.

PEREIRA, R. *et al.* Fate of aniline and sulfanilic acid in uasb bioreactors under denitrifying conditions. **Water research**, 2011. v. 45, n. 1, p. 191–200.

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**, 2004. v. 61, n. 2, p. 121–139.

PUNZI, M. *et al.* Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical engineering journal**, 2015. v. 270, p. 290–299.

RASOOL, K.; MAHMOUD, K. A.; LEE, D. S. Influence of co-substrate on textile wastewater treatment and microbial community changes in the anaerobic biological sulfate reduction process. **Journal of hazardous materials**, 2015. v. 299, p. 453–461.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, 2016. v. 155, p. 591–605.

RYPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitorng for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, 1986, v. 58, n. 5, p. 406-411.

SANDHYA, S. *et al.* Microaerophilic-aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. **Process biochemistry**, 2005. v. 40, n. 2, p. 885–890.

SARATALE, R. G. *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the taiwan institute of chemical engineers**, 2011. v. 42, n. 1, p. 138–157.

SCHINK, R.; KREMER, D. R.; HANSEN, T. A. Pathway of propionate formation from ethanol in Pelobacter propionicus. **Archives of microbiology**, 1987. v. 4, n. 147, p. 321–327.

SHAMEY, R. ZHAO, X. **Modeling, simulation and control of the dyeing process**. Cambridge: Elsevier, 2014.

SHAW, C. B.; CARLIELL, C. M.; WHEATLEY, A. D. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. **Water research**, 2002. v. 36, n. 8, p. 1993–2001.

SMITH, D. P.; MCCARTY, P. L. Energetic and rate effects on methanogenesis of ethanol and propionate in perturbed cstrs. **Biotechnology and bioengineering**, 1989. v. 34, p. 39–54.

SOLÍS, M. *et al.* Microbial decolouration of azo dyes: a review. **Process biochemistry**, 2012. v. 47, n. 12, p. 1723–1748.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Archae Press, 1996.

SPONZA, D. T.; IŞIK, M. Toxicity and intermediates of c.i. direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. **Process biochemistry**, 2005. v. 40, n. 8, p. 2735–2744.

TAN, N. C. G. *et al.* Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. **Applied microbiology and biotechnology**, 1999. v. 51, n. 6, p. 865–871.

TAWFIK, A.; EL-GOHARY, F., TEMMINK, H. Treatment of domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor followed by moving bed biofilm reactor. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 2010. vol. 33, n. 2, p. 267–276.

THE ECONOMIST (Recife). **The Pernambuco model**. 2012. Disponível em: <economist.com/news/americas/21565227-eduardo-campos-both-modern-manager-and-old-fashioned-political-boss-his-success>. Acesso em: 01 set. 2016

THE GUARDIAN (Londres). **How can we stop water from becoming a fashion victim?** 2012. Disponível em: <theguardian.com/sustainable-business/water-scarcity-fashion-industry>. Acesso em: 01 set. 2016.

VAN DER ZEE, F. P. *et al.* Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. **Biotechnology and bioengineering**, 2001. v. 75, n. 6, p. 691–701.

VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. **Chemosphere**, 2001. v. 44, n.5, p. 1169–1176.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - a short review of bioreactor studies. **Water research**, 2005. v. 39, n. 8, p. 1425–1440.

XU, M.; GUO, J.; SUN, G. Biodegradation of textile azo dye by shewanella decolorationis s12 under microaerophilic conditions. **Applied microbiology and biotechnology**, 2007. v. 76, n. 3, p. 719–726.

YAŞAR, S.; CIRIK, K.; ÇINAR, Ö. The effect of cyclic anaerobic-aerobic conditions on biodegradation of azo dyes. **Bioprocess and biosystems engineering**, 2012. v. 35, n. 3, p. 449–457.

YE, J.; SINGH, A.; WARD, O. P. Biodegradation of nitroaromatics and other nitrogen-containing xenobiotics. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 2004. v. 20, n. 2, p. 117-135.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In: PUZYN, Tomasz (Ed.). **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.** Intech, 2012. Cap. 3. p. 55-86.