

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

DENISE MARY SANTANA MARCELINO

REMOÇÃO DE CORANTE AZO EM REATOR ANAERÓBIO COM ZONA
MICROAERADA

RECIFE

2017

DENISE MARY SANTANA MARCELINO

REMOÇÃO DE CORANTE AZO EM REATOR ANAERÓBIO COM ZONA
MICROAERADA

Tese de doutorado submetida ao curso de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: Efluente têxtil.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessoa

C-orientadora: Prof.^a Dr.^a Marcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- M357r Marcelino, Denise Mary Santana.
Remoção de corante azo em reator anaeróbico com zona microaerada /
Denise Mary Santana Marcelino. – 2017.
126fol. il., figs., gráfs., tabs.
- Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marcia Helena Rissato Zamariolli
Damianovic.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.
Inclui Referências.
1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. Corantes triazo e tetra-azo. 4.
Degradação anaeróbia. 5. Aminas aromáticas. 6. Microaeração. I. Pessoa,
Sávia Gavazza dos Santos (Orientadora). II. Damianovic, Márcia Helena
Rissato Zamariolli (Coorientadora). III. Título.

DENISE MARY SANTANA MARCELINO

REMOÇÃO DE CORANTE AZO EM REATOR ANAERÓBIO COM ZONA
MICROAERADA

Tese de doutorado submetida ao curso de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: Efluente têxtil.

Aprovada em: 07/04/2017

Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic (Coorientadora)
Universidade de São Paulo

Prof.^a Dr.^a Valéria Del Nery (Examinadora externa)
Universidade de São Paulo

Prof.^a Dr.^a Fernanda Magalhães Amaral (Examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Simone Machado Santos (Examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Maria de Lourdes Florêncio dos Santos (Examinadora interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, Arilton e Auxiliadora.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos em minha vida.

À minha família, por todo amor e união e, especialmente, aos meus pais, exemplos de perseverança e vitória.

Ao meu namorado Lucas, pela paciência, apoio e dedicação.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Sália Gavazza, pela orientação, paciência e por acreditar que eu chegaria até aqui. Obrigada por tudo! Você é fonte de inspiração para todos os fazem parte do teu convívio.

A toda família do LEA (Laboratório de Engenharia Ambiental), pela amizade e aprendizado. Foi lá onde tudo começou e eu só tenho a agradecer.

Aos amigos que ganhei no LSA (Laboratório de Saneamento Ambiental), pelo apoio profissional e emocional: Larissa, Sílvia Mariana, Mariana Nanes, Oucilane, Jucélia, Antônio, Nathaly, Bárbara, Poliana, Juliana Melo, Luís e Edécio. Vocês fizeram dos meus dias frios bem mais quentes. Hoje meu coração se alegra por saber que vocês fazem parte da minha vida, e assim permanecerão para sempre. Aos técnicos Danubia e Ronaldo.

Aos amigos do grupo de pesquisa efluente têxtil, ao qual eu faço parte: Fernanda, Sofia, Rhayssa, Osmar, Sandra e Roberto. Aos meus amigos do Piauí, Marcelo e Carlos, também membros do grupo têxtil, por terem retornado a Pernambuco e proporcionado dias memoráveis em nossas vidas.

Aos meus queridos amigos Fred, Natanna, Ramona, Glenda, Bruna, Thaiana e Déborah, que mesmo distantes se fizeram presentes.

Aos professores Dr. Mário Kato, Dr.^a Lourdinha Florêncio e Dr.^a Márcia Damianovic pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos financiadores deste trabalho: FACEPE e CNPQ.

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar o efeito da zona microaerada em reator UASB no tratamento de corantes azo. O Experimento 1 foi composto por reatores UASB idênticos, um convencional (R1) e outro com zona microaerada (R2). O efluente sintético era composto por macro e micronutrientes, NaCl, NaHCO₃, Sulfato, DQO (amido/etanol) e corantes *Direct Black 22* (tetra-azo) e *Direct Blue 71* (triazó). Os reatores foram operados com TDH de 24 h em três fases: FI (amido e corante DB22), FII (etanol e corante DB22), e FIII-A e B (etanol e corantes DB22 e DB71). Ao término das fases foram realizados perfis espaciais. Em relação a cor, a zona microaerada não favoreceu a eficiência de remoção de DB22 na FI, com médias de 75 e 73%, porém favoreceu na FII, com médias de 66 e 71%, em R1 e R2, respectivamente. Em FIII-B, o desempenho de R1 (73% para DB22 e 88% para DB71) foi superior ao R2 (59% para DB22 e 81,5% para DB71), devido a autoxidação de amins aromáticas que ocorreu em R2. As amins aromáticas foram acumuladas em R1 e completamente (FI e FII) ou parcialmente (FIII) removidas em R2. Em relação a DQO, a zona microaerada em FI e FII não favoreceu a eficiência de remoção em R2, no entanto, na FIII favoreceu R2 (88% em FIII-A e 84% em FIII-B). A remoção de sulfato foi mais eficiente em R1 (71,5, 83, 73 e 85% em FI, FII, FIII-A e FIII-B, respectivamente), enquanto parte do sulfeto, formado anaerobiamente, foi oxidado a sulfato (ciclo fútil) e/ou enxofre elementar na zona microaerada de R2. A toxicidade (por *Vibrio fischeri*) foi removida em R2 na FII, porém na FIII-B a microaeração não foi suficiente para promover a degradação total das amins aromáticas, em decorrência do alto teor de corantes aplicado. O Experimento 2 foi composto por reatores em batelada, R1_b (convencional) e R2_b (com microaeração), afim de determinar as constantes cinéticas da degradação de corantes azo, DQO e sulfato. Os maiores valores de k_{corante} foram observados no estágio anaeróbio (0 – 12 h) do reator microaerado (R2_b), porém as maiores taxas de remoção foram obtidas no reator anaeróbio (R1_b), ao término do ciclo (0 – 24 h), devido a autoxidação das amins aromáticas em R2_b. As eficiências de DB22 foram de 75, 70 e 70% em FI, FII e FIII-B, e 85% de DB71 em FIII-B, e DQO com eficiências de remoção de 85, 69 e 62%, respectivamente. Não houve contribuição expressiva em FII e FIII-B do oxigênio na remoção de DQO, sendo observado um aumento do k_0 após a microaeração em R2_b apenas na FIII-B. Em relação ao sulfato, as maiores taxas de remoção foram atingidas na FI (80% em R1_b e 62% em R2_b).

Palavras-chave: Efluente têxtil. Corantes triazo e tetra-azo. Degradação anaeróbia. Amins aromáticas. Microaeração.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the influence of a micro-aerated zone in an UASB reactor, during the treatment of azo dyes. Experiment 1 was composed of identical UASB reactors, one conventional (R1) and the other with micro-aerated zone (R2). The synthetic wastewater was composed by macro- and micro-nutrients, NaCl, NaHCO₃, Sulfate, COD (starch/ethanol) and the dyes *Direct Black 22* (tetra-azo) and *Direct Blue 71* (triazazo). The reactors were operated with 24 h TDH in three phases: PI (starch and dye *DB22*), PII (ethanol and dye *DB22*), and PIII-A and B (ethanol and dyes *DB22* and *DB71*). At the end of the phases, spatial profiles were performed. In relation to color, the micro-aerated zone did not favor the efficiency of removal of *DB22* in the PI, with means of 75 and 73%, but favored in the PII, with averages of 66 and 71% in R1 and R2, respectively. In PIII-B, the performance of R1 (73% for *DB22* and 88% for *DB71*) was higher than R2 (59% for *DB22* and 81.5% for *DB71*), due to the aromatic amines autoxidation detected in R2. Aromatic amines accumulated in R1, whereas they were completely (PI and PII) or partially (PIII) removed in R2. However, PIII favored R2 (88% in PIII-A and 84% in PIII-B) in relation to COD, the micro-aerated zone in PI and PII did not favor removal efficiency in R2. The sulfate removal was more efficient in R1 (71.5, 83, 73 e 85% in PI, PII, and PIII, respectively), while part of the sulfide, anaerobically formed, was oxidized to sulfate (futile cycle) and/or elemental sulfur in the micro-aerated zone of R2. The toxicity (by *Vibrio fischeri*) was removed in R2 in the PII, but in PIII-B the micro-aeration was not enough to promote the total degradation of aromatic amines due to the higher dye content applied in this phase. Experiment 2 was composed of batch reactors, R1_b (conventional) and R2_b (with micro-aeration), in order to determine the kinetic constants of azo, COD and sulfate dye degradation. The highest values of k_{dye} were observed in the anaerobic stage (0 - 12 h) of the micro-aerated reactor (R2_b), but the highest removal rates were obtained in the anaerobic reactor (R1_b) at the end of the cycle (0 - 24 h), due to the aromatic amines autoxidation in R2_b. The *DB22* efficiencies of 75, 70 and 70% in PI, PII and PIII-B, and 85% of *DB71* in PIII-B, and COD with removal efficiencies of 85, 69 and 62 %, respectively. There was no expressive contribution in PII and PIII-B of the oxygen in COD removal, with an increase of k_0 after micro-aeration in R2_b only in PIII-B. Regarding sulfate, the highest removal rates were achieved in PI (80% in R1_b and 62% in R2_b).

Keywords: Textile wastewater. Triazo and tetra-azo dyes. Anaerobic degradation. Aromatic amines. Micro-aeration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma de produção de uma lavanderia de porte médio em Caruaru, PE	25
Figura 2 – Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APLCP: (a) Recebimento das peças para lavagem; (b) balança de pesagem das peças; (c) e (d) máquinas de lavagem e centrifugação	26
Figura 3 – Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APLCP: (e) e (f) beneficiamento das peças; (g) e (h) acabamento, onde as peças são passadas a ferro	27
Figura 4 – Representação da estrutura química básica de um corante azo	33
Figura 5 – Reação de diazotização	33
Figura 6 – Disposição de lodo oriundo do tratamento físico-químico de uma lavanderia de porte médio do APLCP.....	36
Figura 7 – Esquema ilustrativo da degradação anaeróbia-aeróbia de corantes azo	40
Figura 8 – Fluxograma da presente pesquisa	47
Figura 9 – Lodo anaeróbio floculento utilizado nos experimentos	48
Figura 10 – Esquema ilustrativo dos sistemas de tratamento biológico utilizados experimento 1: P1, P2 e P3 – pontos de coleta de amostras.....	49
Figura 11 – Fotografias dos reatores vazios (a) e após o enchimento (b). Em (c) o ponto de introdução da mangueira com difusor de ar em R2.....	50
Figura 12 – Esquema ilustrativo dos reatores em batelada utilizados no experimento 2.....	54
Figura 13 – Fotografia dos reatores e agitador (shaker) utilizados no experimento 2	54
Figura 14 – Processo de solubilização dos corantes azo: etapa de aquecimento a 80°C em chapa aquecedora	57
Figura 15 – Estrutura molecular do corante azo C.I. DB22	57
Figura 16 – Estrutura molecular do corante azo C.I. DB71	58
Figura 17 – Processo de solubilização do amido (90° - 30 min): (a) amido não solubilizado; (b) amido solubilizado, pronto para adição no afluente	60
Figura 18 – Eficiências de remoção de DB22 em FI (a) e FII (b): R1 (●) e R2 (▲).....	67
Figura 19 – Fotografia do afluente e efluente dos reatores R1 e R2 em FII	68
Figura 20 – Eficiências de remoção de DB22 (a) e DB71 (b) em FIII-A e FIII-B: R1 (●) e R2 (▲)	69
Figura 21 – Fotografia do afluente e efluente dos reatores R1 e R2 em FIII-B.....	71
Figura 22 – Estrutura molecular do ácido sulfanílico (a) e anilina (b).....	71

Figura 23 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do ácido sulfanílico (—), anilina (—), corante tetra-azo DB22 (—) e corante triazo DB71 (—)	72
Figura 24 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—) e R2 (—) em FI nos dias 7 (a) e 60 (b) de operação	73
Figura 25 – Varredura espectrofotométrica UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) em FI no dia 140 de operação.....	73
Figura 26 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) em nos dias 1 (a) e 51 - perfil espacial (b) de operação em FII	74
Figura 27 – Varredura espectrofotométrica UV-Vis do afluente contendo os corantes DB22 e DB71 (— —), efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) nos dias 1 (a), e 45 - perfil espacial (b) de operação em FIII	75
Figura 28 – Perfil espacial de R1 (●) e R2 (▲) em FII	76
Figura 29 – Perfis espaciais de R1 (●) e R2 (▲) em FIII-B com DB22 (a) e DB71 (b)	77
Figura 30 – Eficiências de remoção de DQO em R1 (●) e R2 (▲) em FII (a) e FIII (b)	79
Figura 31 – Eficiência de remoção de DQO em R1 (●) e R2 (▲) em FIII	79
Figura 32 – Eficiência de remoção de sulfato de R1 (●) e R2 (▲) em FI (a) e FII (b)	82
Figura 33 – Eficiência de remoção de sulfato de R1 (●) e R2 (▲) em FIII	82
Figura 34 – Perfis espaciais de sulfato (a) e cor (b) dos reatores R1 (●) e R2 (▲) em FI	83
Figura 35 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial dos reatores R1 e R2 em FI	84
Figura 36 – Perfis espaciais de sulfato (a) e cor (b) de R1 (●) e R2 (▲) em FII.....	85
Figura 37 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial de R1 e R2 em FII	86
Figura 38 – Perfis espaciais de sulfato (a) e DB22 (b) de R1 (●) e R2 (▲) em FIII-B.....	86
Figura 39 – Perfis espaciais de sulfato (a) e DB71 (b) de R1 (●) e R2 (▲) em FIII-B.....	87
Figura 40 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial dos reatores R1 e R2 em FIII-B...	88
Figura 41 – Material precipitado depositado no separador trifásico (a) e no interior (b) de R2	88
Figura 42 – ORP do afluente (■) e efluentes de R1 (●) e R2 (▲) em FI e FII	89
Figura 43 – ORP do afluente (■) e efluentes de R1 (●) e R2 (▲) em FIII	89
Figura 44 – Perfis espaciais de ORP (a), sulfato (b) e corante DB22 (c) em R1 (●) e R2 (▲) na FI.....	90
Figura 45 – Perfis espaciais de ORP, sulfato e corantes DB22 e DB71 em R1 (●) e R2 (▲) na FII (a) e FIII-B (b e c).....	91

Figura 46 – Concentrações de AGVs em R1 (●) e R2 (▲) em FI (a) e FII (b).....	92
Figura 47 – Concentrações de AGVs em R1 (●) e R2 (▲) em FIII.....	92
Figura 48 – Remoção de cor em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo dos ciclos de FI (a) e FII (b) ...	96
Figura 49 – Remoção de DB22 (a) e DB71 (b) em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo dos ciclos de FIII-B.....	97
Figura 50 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 _b (——), R2 _b (——) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FI	98
Figura 51 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 _b (——), R2 _b (——) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FII	99
Figura 52 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 e DB71 (-----) e efluentes de R1 _b (——), R2 _b (——) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FIII...	100
Figura 53 – Remoção de DQO em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo dos ciclos de FI (a), FII (b) e FIII (c)	101
Figura 54 – Remoção de sulfato (a) e ORP (b) em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo de FI	102
Figura 55 – Concentrações de sulfeto em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo em FI.....	103
Figura 56 – Remoção de sulfato (a) e ORP (b) em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo de FII	103
Figura 57 – Concentrações de sulfeto em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo em FII	104
Figura 58 – Remoção de sulfato (a) e ORP (b) em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo de FIII-B	104
Figura 59 – Concentrações de sulfeto em R1 _b (●) e R2 _b (▲) ao longo do ciclo em FIII-B ..	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação química dos corantes, aplicação, fixação e problemas ambientais associados	31
Tabela 2 – Reações de redução de sulfato e metanogênicas	44
Tabela 3 – Parâmetros, métodos, equipamentos e frequências de monitoramento do experimento 1	51
Tabela 4 – Características das fases operacionais do presente estudo.....	51
Tabela 5 – Parâmetros, métodos, equipamentos e frequências de monitoramento do experimento 2	55
Tabela 6 – Composição do efluente têxtil sintético em estudo	59
Tabela 7 – Composição da solução estoque de micronutrientes e HCl utilizado nos experimentos.....	59
Tabela 8 – Eficiências de remoção de cor, DQO e sulfato, em porcentagem, e probabilidade de significância das amostras nas fases operacionais.....	62
Tabela 9 – Valores médios dos parâmetros de monitoramento do afluente e reatores em todas as fases operacionais.....	66
Tabela 10 – Valores médios de cor do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FI e FII	67
Tabela 11 – Valores médios de cor do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FIII	68
Tabela 12 – Valores médios de DQO no afluente e efluente de R1 e de R2, e eficiências de remoção de DQO nos reatores nas fases I, II e III.....	78
Tabela 13 – Valores médios de sulfato do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FI, FII e FIII	81
Tabela 14 – Resultados de toxicidade utilizando o organismo <i>Vibrio fischeri</i> (Microtox®) em amostras do afluente e efluentes de R1 e R2 em FII	94
Tabela 15 – Resultados de toxicidade utilizando o organismo <i>Vibrio fischeri</i> (Microtox®) em amostras do afluente e efluentes de R1 e R2 em FIII-B.....	94
Tabela 16 – Valores mínimos e máximos dos parâmetros de monitoramento dos reatores em FI e FII.....	95
Tabela 17 – Valores mínimos e máximos dos parâmetros de monitoramento dos reatores em FIII.....	95

Tabela 18 – Concentrações iniciais e finais de sulfato nos efluentes, e taxas de remoção finais de R_{1b} e R_{2b} em FI, FII e FIII-B	102
Tabela 19 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de cor nos perfis temporais das fases I, II e III-B.....	106
Tabela 20 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de DQO nos perfis temporais das fases I, II e III-B	107
Tabela 21 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de sulfato nos perfis temporais das fases I, II e III-B.....	107

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Redução anaeróbia de corantes azo: primeiro estágio	38
Equação 2 – Redução anaeróbia de corantes azo: segundo estágio	38
Equação 3 – Redução anaeróbia enzimática direta (a) e redução enzimática indireta (b e c) de corantes azo	39
Equação 4 – Redução anaeróbia de corantes azo por via química	39
Equação 5 – Equação de equilíbrio do sulfeto em solução aquosa	44
Equação 6 – Reações de oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar (a) e reoxidação a sulfato (b)	45
Equação 7 – Equação para determinar a velocidade de uma reação	55
Equação 8 – Equação integrada para reação de ordem zero	56
Equação 9 – Equação integrada para reação de primeira ordem.....	56
Equação 10 – Oxidação completa do etanol por via aeróbia	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil

ABS – Absorbância

AGV – Ácido graxo volátil

AI – Alcalinidade intermediária

AOX – Organohalogenado adsorvível

AP – Alcalinidade parcial

APHA – *American Public Health Association*

APL – Arranjo Produtivo Local

APLCP – Arranjo Produtivo Local de Confeções de Pernambuco

AR – Abundância relativa

BAS – Biofiltro Aerado Submerso

BRC – Bactéria redutora de corante

BRS – Bactéria redutora de sulfato

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

C – Concentração do reagente na expressão cinética

C₀ – Concentração inicial do reagente na expressão cinética

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*

C.I. – *Color Index*

CMC – Carbóxi-metil-celulose

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CPRH – Agência Nacional de Meio Ambiente

COV – Carga orgânica volumétrica

DB22 – *Direct Black 22*

DB71 – *Direct Blue 71*

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FADH₂ – Dinucleótido de flavina e adenina reduzido

FI – Fase I dos experimentos

FII – Fase II dos experimentos

FIII-A – Fase III, subfase A dos experimentos

FIII-B – Fase III, subfase B dos experimentos

FM – Fórmula molecular

FT – Diluição mínima da amostra em que não se observou inibição quantificável da luminescência em teste com *Vibrio fischeri*

HBF₄ – Ácido tetrafluorobórico

k₀ – Constante cinética de ordem zero

k₁ – Constante cinética de primeira ordem

k_{corante} – Constante cinética de ordem zero ou primeira ordem de degradação de corante

m – Ordem da expressão cinética

MM – Massa molar

MPPE – Ministério Público de Pernambuco

NADH – Dinucleótido de nicotinamida e adenina reduzido

NADPH – Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reduzido

NBR – Norma brasileira

OD – Oxigênio dissolvido

ORP – Potencial de oxirredução

PDSA – Polo de Desenvolvimento Sustentável do Agreste

pH – Potencial hidrogeniônico

PVC – Polivinil álcool

P1 – Ponto de coleta 1 dos reatores UASB do experimento 1

P2 – Ponto de coleta 2 dos reatores UASB do experimento 1

P3 – Ponto de coleta 3 dos reatores UASB do experimento 1

r – Velocidade de reação

R1 – Reator UASB do experimento 1

R1_b – Reator em batelada anaeróbio do experimento 2

R2 – Reator UASB com zona microaerada do experimento 1

R2_b – Reator em batelada anaeróbio/microaeróbio do experimento 2

R² – Correlação de ajuste cinético

RHLF – Reator Horizontal de Leito Fixo

SS – Sólidos sedimentáveis

SSV – Sólidos suspensos voláteis

t – Tempo de reação na expressão cinética

t_0 – Tempo de reação inicial na expressão cinética

TAC – Termo de Ajustamento de Conduta

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

UT – Unidade toxicológica em teste com *Vibrio fischeri*

λ – Comprimento de onda

ΔG^0 – Energia livre de Gibbs em condição padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
1.2	OBJETIVOS	22
1.2.1	Objetivo geral	22
1.2.2	Objetivos específicos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	23
2.1.1	Indústria têxtil em Pernambuco	23
2.1.2	Processo produtivo	24
2.1.3	Efluentes têxteis	27
2.1.3.1	Constituintes dos efluentes têxteis	29
2.1.4	Corantes têxteis	30
2.1.4.1	Corantes azo	32
2.1.5	Legislação ambiental	34
2.1.6	Processos físico-químicos no tratamento de efluentes têxteis	36
2.1.7	Processos biológicos no tratamento de efluentes têxteis	37
2.1.7.1	Redução anaeróbia de corantes azo	37
2.1.7.2	Degradação aeróbia de aminas aromáticas	39
2.1.7.3	Microaeração em sistemas anaeróbios de tratamento	41
2.1.8	Sulfato	43
2.1.8.1	Redução anaeróbia do sulfato	43
2.1.8.2	Oxidação aeróbia e microaeróbia do sulfato	45
2.2	CONSIDERAÇÕES	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1.1	Inóculo	48
3.1.2	Experimento 1 – Reatores UASB	49
3.1.2.1	Configuração dos reatores e procedimento operacional	49
3.1.2.2	Monitoramento dos reatores	50
3.1.2.3	Características das fases operacionais	51

3.1.2.4	Perfis espaciais.....	52
3.1.2.5	Ensaio de toxicidade aguda	52
3.1.2.6	Análise estatística	53
3.1.3	Experimento 2 – Reatores em batelada	53
3.1.3.1	Configuração dos reatores e procedimento operacional	53
3.1.3.2	Monitoramento dos reatores	55
3.1.3.3	Determinação de parâmetros cinéticos	55
3.1.4	Efluente têxtil	56
3.1.4.1	Solução estoque de corante.....	56
3.1.4.2	Solução estoque de nutrientes.....	58
3.1.4.3	Doadores de elétrons.....	60
3.1.5	Avaliação das aminas aromáticas.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	ESCOLHA DO DOADOR DE ELÉTRONS	62
4.1.1	Remoção de cor	62
4.1.2	Remoção de DQO	63
4.1.3	Remoção de sulfato	63
4.1.4	Conclusões da escolha do doador de elétrons.....	64
4.2	EXPERIMENTO 1 – REATORES UASB.....	64
4.2.1	Monitoramento dos reatores.....	64
4.2.1	Remoção de cor	67
4.2.1.1	Aminas aromáticas.....	71
4.2.1.2	Perfis espaciais de cor.....	75
4.2.2	Remoção de DQO	78
4.2.3	Remoção de sulfato	80
4.2.3.1	Perfis espaciais de sulfato	83
4.2.4	Potencial de oxirredução (ORP).....	88
4.2.4.1	Perfis espaciais de ORP	90
4.2.5	Ácidos Graxos Voláteis (AGV)	91
4.2.6	Ecotoxicidade	93
4.3	EXPERIMENTO 2 – REATORES EM BATELADA.....	95
4.3.1	Monitoramento dos reatores.....	95
4.3.2	Remoção de cor	96

4.3.2.1 Aminas aromáticas.....	98
4.3.3 Remoção de DQO	100
4.3.4 Remoção de sulfato	102
4.3.5 Cinética	105
4.3.5.1 Cor	105
4.3.5.2 DQO.....	106
4.3.5.3 Sulfato.....	107
 5 CONCLUSÕES.....	 109
5.1 EXPERIMENTO 1 – REATORES UASB.....	109
5.2 EXPERIMENTO 2 – REATORES EM BATELADA.....	111
5.2.1 Outras considerações sobre o experimento 2	112
 6 SUGESTÕES.....	 113
 REFERÊNCIAS.....	 114

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A implantação das indústrias têxteis, grandes consumidoras de água, no agreste pernambucano contrasta com a realidade da região, que historicamente sofre com a escassez desse recurso. Um estudo realizado por pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco em parceria com a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) e o Ministério Público Estadual, publicado em 2005 (SILVA; BARROS; REZENDE, 2005) mostrou que 70% dos efluentes produzidos nas lavanderias de Toritama são descartados na rede pluvial sem o devido tratamento.

Os principais poluentes das águas residuárias têxteis são os corantes sintéticos, adicionados no processo industrial de tingimento. Impactos ambientais negativos são frequentemente associados ao tingimento devido à descarga dessas águas, que causam prejuízo a qualidade do ambiente aquático, alterando sua cor e criando condições para a eutrofização, baixa reoxigenação, diminuição da penetração da luz solar (SHI *et al.*, 2007), e aumento da toxicidade, bem como riscos à saúde da população que utiliza os corpos d'água em que esses efluentes são despejados.

Além disso, a indústria têxtil é considerada uma das maiores geradoras de efluentes líquidos e o consumo de água para produção de um quilo de tecido é estimado em 150 litros, sendo 88% deste volume descartado como efluente líquido e 12% perdido por evaporação (LEÃO *et al.*, 2002).

Os corantes azo constituem a maior classe de corantes aplicados (cerca de 70%) em processos têxteis (VAN DER ZEE, 2002). Os corantes azo são caracterizados por apresentar um ou mais grupos cromóforos do tipo $-N=N-$ ligados a estruturas aromáticas substituídas. Os corantes ácidos, diretos e reativos representam classes basicamente compostas por corantes do tipo azo. O emprego desse tipo de corante, associado com o seu nível de fixação baixo, tendo em vista que muitos corantes são visíveis em água a concentrações tão baixas como 1 mg/L, tem gerado efluentes muito coloridos (TRINDADE *et al.*, 2013).

O tratamento utilizado nas lavanderias do agreste pernambucano, em geral, é composto por um sistema físico-químico, que produz efluente tratado muitas vezes em desacordo com o padrão de emissão estabelecido pela legislação vigente (CONAMA 357/05 e 430/11), além de gerar um lodo físico-químico que também requer tratamento/disposição. Em contrapartida, dentre as alternativas viáveis economicamente e disponíveis para o tratamento desses efluentes,

os sistemas biológicos são reconhecidos por sua capacidade de remover cor e matéria orgânica, garantido a completa mineralização dos compostos intermediários (KHELIFI *et al.*, 2008).

No âmbito das pesquisas desenvolvidas pela UFPE, na aplicação de sistemas biológicos no tratamento de efluente têxtil em Pernambuco, Ferraz *et al.* (2011) e Amaral *et al.* (2011; 2015) operaram reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) seguido de BAS (*Biofiltro Aerado Submerso*), Marcelino *et al.* (2013) operaram reatores RHLF-anaeróbio (*Reator Horizontal de Leito Fixo*) seguido de RHLF-aeróbio e RHLF-anaeróbio seguido de RHLF-anóxico, e Amorim *et al.* (2013), reatores anaeróbios em batelada, tratando efluente real; no que se refere ao tratamento de efluente sintético, Amaral (2015) operou reatores UASB convencional e com microaeração, e Menezes (2016) operou reatores em batelada com ciclos anaeróbio-microaerado.

Em geral, o processo de degradação biológica de corantes azo ocorre em duas fases. A primeira fase envolve a clivagem redutiva das ligações azo ($-N=N-$), sob condições anaeróbias, o que resulta na formação das aminas aromáticas; estes compostos são, em geral, livres de cor, mas não deixam de ser tóxicos (MENDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; RAZO-FLORES *et al.*, 1996). Na segunda fase, sob condições aeróbias, os micro-organismos transformam as aminas aromáticas em ácidos orgânicos ou CO_2 e H_2O (TAN *et al.*, 2000). No entanto, com o fornecimento de oxigênio em concentrações diminutas já é possível verificar degradação das aminas aromáticas. Além disso, a introdução limitada de oxigênio no interior de digestores anaeróbios, cria condições microaeróbias favoráveis para a eliminação do sulfeto de hidrogênio, formado a partir da redução do sulfato (JENICEK *et al.*, 2010).

Outro problema ambiental relacionado aos efluentes têxteis é a presença de sulfato, em altas concentrações, devido ao uso de metabissulfito de sódio, sulfeto e ditionito, durante o processo industrial. As condições sulfato-redutoras podem interferir nas condições termodinâmicas do processo, prejudicando a degradação anaeróbia de corantes azo (TRINDADE *et al.*, 2013). Sendo assim, o sulfato pode desempenhar diferentes funções no processo de redução de corantes, pois além de ser precursor do sulfeto (doador de elétrons na descoloração sob condições sulfato-redutoras), ele se torna um aceptor de elétrons que compete com corantes azo pelos doadores de elétrons disponíveis.

A alta salinidade do efluente em questão também se torna um problema ambiental. O cloreto de sódio é utilizado amplamente em indústrias têxteis de processamento de jeans para auxiliar e garantir a máxima fixação dos corantes às fibras de jeans. Dessa forma, os principais compostos presentes no efluente têxtil gerado no beneficiamento do jeans são o amido (ou

goma, liberado durante o processo de desengomagem do tecido), corantes azoicos, sulfato e sais.

O tratamento desse tipo de efluente por vias biológicas, ainda requer estudos, principalmente, quando se deseja reduzir custos e ter uma única unidade de tratamento. O uso de reator anaeróbio com zona microaerada para o tratamento de efluente têxtil surge como uma alternativa que requer investigação, mas que tem potencial para a mineralização dos poluentes, reduzindo os riscos ao meio ambiente e à saúde da população, bem como os custos de tratamento e a geração de lodo.

A partir do contexto abordado, a presente pesquisa tem como proposta avaliar o efeito da zona microaerada em reator anaeróbio no tratamento de efluente têxtil sintético, contendo corantes azo, sob diferentes condições operacionais.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da zona microaerada em reator UASB no tratamento de efluente têxtil sintético, contendo corantes azo, sob diferentes condições operacionais.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a influência da introdução da zona microaerada em reator anaeróbio quanto aos seguintes fatores:
 - i. remoção de corantes triazo *Direct Blue 71* (DB71) e tetra-azo *Direct Black 22* (DB22);
 - ii. produção e degradação de aminas aromáticas;
 - iii. comportamento dos compostos de enxofre (sulfato e sulfeto) ao longo do tratamento anaeróbio/microaerado;
 - iv. ecotoxicidade do efluente tratado ao longo das fases operacionais;
- b) Avaliar a influência do uso dos doadores de elétrons (amido e etanol) sobre o processo de remoção de DQO, corantes azo e sulfato; e
- c) Determinar as constantes cinéticas da degradação de corantes azo, DQO e sulfato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil emprega 60 milhões de pessoas no mundo e impulsiona a economia de muitos países, sobretudo asiáticos (EL PAÍS, 2014). Atualmente o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis (ABIT, 2013). Em 2015, o faturamento da produção têxtil brasileira foi de US\$ 36,2 bilhões (ABIT, 2015).

A expansão da indústria têxtil no Brasil se deu devido a quatro aspectos: autossuficiência de algodão, matéria-prima básica em grande quantidade, mão de obra abundante e mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002). De acordo com Coelho (1996), as fibras de algodão são as mais importantes entre as fibras usadas pela indústria têxtil. Suas excelentes características de absorção e o fato de serem agradáveis ao uso, aliadas ao seu preço acessível, contribuem para que o seu mercado se mantenha estável.

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confeção, existem no Brasil 32 mil empresas, onde mais de 80% são empresas de confecções de pequeno e médio porte, por todo o território nacional. A maior concentração dessas indústrias se localiza na região sul, no estado de Santa Catarina, sudeste, nos estados de São Paulo e Minas Gerais, e nordeste, nos estados de Pernambuco, Bahia e Ceará (ABIT, 2012).

2.1.1 Indústria têxtil em Pernambuco

O agreste de Pernambuco se encontra em pleno desenvolvimento econômico, sendo observado um grande número de indústrias têxteis por toda região. O APLCP (Arranjo Produtivo Local de Confeções de Pernambuco), como é conhecido, é um importante Polo de Confeções de tecido do agreste especializado em “jeans”. Em todo o Polo de Confeções, existem em torno de 18,8 mil empresas, sendo que 20% são empresas formais, e 77% das empresas localizam-se nos 3 principais municípios da região: Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe (APL CONFECÇÕES PE, 2016).

Apesar dos processos de beneficiamento de jeans promoverem para a região grande crescimento econômico, são observados impactos ambientais relevantes devido à falta de infraestrutura e planejamento, com ausência de ações de controle e mitigação desses impactos, caracterizando assim, um desenvolvimento insustentável. Os impactos ambientais oriundos da

atividade têxtil são notados na qualidade das águas dos rios Ipojuca e Capibaribe, que passam por essa região (FIEMG, 2014).

O consumo de água das lavanderias e tinturarias varia em torno de 40 litros de água por peça beneficiada, gerando de 50 a 300 mil litros de águas residuárias por dia e cerca de 1.000.000 m³ por ano, despejadas no rio Capibaribe, de caráter intermitente, localizado na região do semiárido pernambucano (RECICLAGEM, 2006, *apud* COSTA, 2008).

De acordo com Costa (2008), três origens distintas abastecem às lavanderias do APLCP:

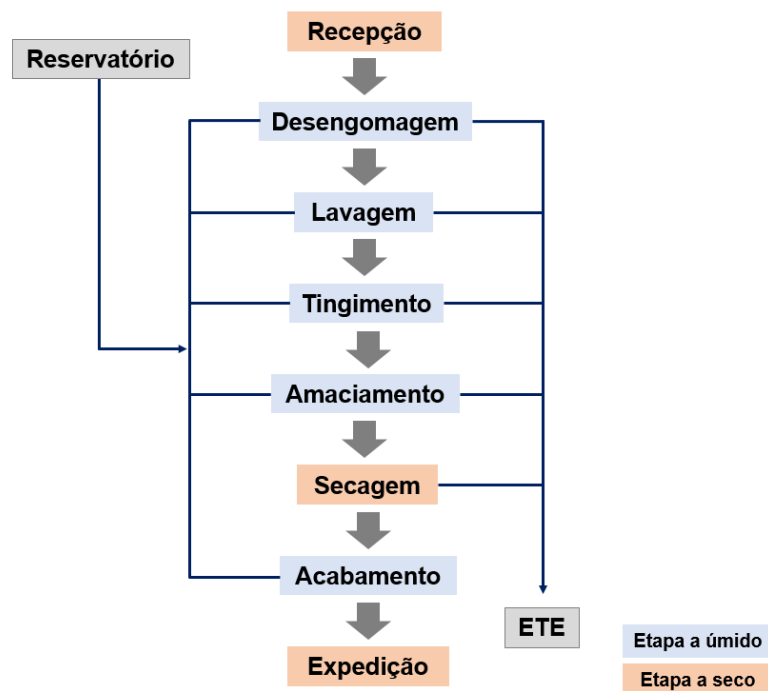
- a) do rio Capibaribe, de onde se retiram cerca 15.750 m³/mês;
- b) do subsolo, de onde se retiram cerca de 8.860 m³/mês, através de poços pelas empresas; e
- c) de veículos transportadores de água que fornecem cerca de 112.698 m³/mês, retirando água de origens diferentes, como barreiros e captações localizadas nos rios Ipojuca e Capibaribe, que cortam a região.

Várias empresas têxteis utilizam mais de uma fonte de abastecimento de água (CPRH, 2005). Dessa forma, tanto a utilização de grandes volumes de água, como o lançamento de efluentes têxteis nos corpos d'água da região são impactos relevantes observados nas indústrias têxteis do agreste pernambucano.

2.1.2 Processo produtivo

De acordo com Ferraz *et al.* (2011), os processos que ocorrem normalmente nas indústrias têxteis do APLCP são: recepção, desengomagem, lavagem, tingimento, amaciamento, secagem, acabamento e expedição (Figura 1). Para cada etapa do beneficiamento da peça é aplicada uma determinada “receita”, tais como os produtos químicos utilizados, a quantidade de água necessária quando utilizada, e procedimentos, tais como o uso de máquinas, centrífugas e vaporizadores térmicos, sempre objetivando agregar valor e estilo ao produto final.

Figura 1 – Fluxograma de produção de uma lavanderia de porte médio em Caruaru, PE



Fonte: Adaptado de Ferraz (2010)

As etapas de beneficiamento de jeans estão descritas a seguir, de acordo com Ferraz (2010):

- Recepção – local onde as peças são pesadas e separadas de acordo com o tipo de lavagem e tingimento solicitado pelo cliente;
- Desengomagem – primeira etapa a úmido cujo objetivo é a eliminação da goma do tecido aplicado na engomagem. A etapa antecedente à desengomagem não é realizada nas lavanderias do APLCP. Contudo, na indústria têxtil de confecção são utilizados diferentes tipos de goma, a saber: amido; amido modificado; carbóxi-metil-celulose (CMC); gomas naturais; co-polímeros acrílicos; polivinil álcool (PVC); acetato de polivinila; e poliésteres solúveis em água (CPRH, 2001);
- Lavagem – segunda etapa úmida determinada pela solicitação do cliente e a tendência da moda. Pode ser realizada de várias formas: com auxílio de pedras, enzimas (ácidas ou neutras), ou simplesmente com água;
- Tingimento – o processo de tingimento é uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis e ocorre de acordo com a solicitação do cliente e a tendência da moda. O branqueamento tem por objetivo clarear o “*jeans*” com reações de oxirredução, desbotando o corante índigo, enquanto o tingimento tem por objetivo tingir o “*jeans*” com a cor desejada, sem manchas ou nuances, existindo inúmeras cores e tipos distintos de corantes (FIEMG, 2014).

- e) Amaciamento – etapa subsequente a lavagem e/ou tingimento; é também a fase final do processo úmido, onde a aplicação do amaciante confere às peças o toque desejado;
- f) Secagem – é a etapa de remoção da umidade das roupas. A água é removida mecanicamente por meio de centrifugação e/ou por vaporização térmica, com o uso de máquinas secadoras (Amaral, 2015). Nessa etapa, atenção especial é dada ao fator temperatura, pois, quando superior a 90°C, o encolhimento nas peças pode ser observado;
- g) Acabamento – etapa parcialmente úmida, pois, a água neste processo encontra-se na forma de vapor. É realizada com o objetivo de eliminar as rugas das peças; e
- h) Expedição – nessa etapa as peças passam por um controle de qualidade a fim de verificar alguma anormalidade na lavagem e/ou tingimento além da integridade do jeans.

As Figuras 2 e 3 apresentam imagens de uma lavanderia de jeans, de médio porte, do APLCP.

Figura 2 – Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APLCP: (a) Recebimento das peças para lavagem; (b) balança de pesagem das peças; (c) e (d) máquinas de lavagem e centrifugação



Fonte: A autora

Figura 3 – Imagens ilustrativas de uma lavanderia de porte médio do localizada no APLCP: (e) e (f) beneficiamento das peças; (g) e (h) acabamento, onde as peças são passadas a ferro



Fonte: A autora

Os processos de desengomagem, lavagem e tingimento são os responsáveis por um efluente têxtil misto com as seguintes características, segundo Bitencourt (2002):

- a) cor intensa, devido à grande quantidade de corantes não fixados;
- b) concentração de matéria orgânica equivalente à de esgoto doméstico; altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), sulfitos e metais pesados, encontrados nos alvejantes, e halógenos, enxofre ou metais, que se encontram presentes muitas vezes nos corantes;
- c) altas temperaturas, devido ao emprego destas em algumas etapas do processamento; e
- d) grande quantidade de DQO refratária devido a corantes de alta massa molecular.

2.1.3 Efluentes têxteis

Uma das principais características dos efluentes têxteis é a presença de corantes. Os corantes são responsáveis por conferir cor aos efluentes têxteis devido à grande diversidade e

quantidade utilizadas nas indústrias. O impacto ambiental mais relevante é o despejo desses corantes em corpos de água da região devido a descargas de efluentes têxteis, já que muitos desses corantes são de difícil degradação em meio natural. Alguns apresentam baixo grau de fixação (50-80%) em tecidos, o que resulta em altas cargas nas águas residuárias (VAN DER ZEE, 2002).

Quando esses efluentes são lançados nas águas podem provocar graves problemas, tais como, alteração da coloração natural dos rios, resultando, além de graves problemas estéticos, na redução de alguns processos fotossintéticos (KUNZ; MANSILLA; DURÁN, 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000). Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e ao tempo de exposição, como, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os grupos que têm atraído maiores atenções são os corantes azoicos (ou azos) e antraquinona, os quais constituem os maiores grupos de corantes orgânicos produzidos em todo mundo. A redução desses corantes é responsável pela formação de subprodutos intermediários (aminas aromáticas) com caráter carcinogênico e mutagênico. Dessa forma, os resíduos desses corantes são considerados altamente nocivos aos organismos vivos.

Além de corantes, vários sais e produtos químicos são importantes fontes de metais pesados em águas residuárias (FIGUEIREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005; AHMED *et al.*, 2010). Sedimentos, sólidos suspensos e dissolvidos são importantes fontes de toxicidade, cor e metais pesados em águas naturais, causando rápido esgotamento de oxigênio dissolvido na água (ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

O efluente resultante da etapa de desengomagem (eliminação da goma do tecido aplicado na engomagem) dos tecidos de algodão podem conter até 70% da carga total de DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente final do processo. A emissão pode chegar à ordem de 95 g DQO por kg de tecido, gerando concentrações de DQO, muitas vezes, acima de 20 g O₂/L (COMMISSION, 2003). Outro problema é a alta salinidade do efluente têxtil, visto que o cloreto de sódio é utilizado para auxiliar a fixação dos corantes às fibras de celulose.

Quanto ao sulfato, o efluente têxtil comumente contém de moderada a alta concentração de sulfato (AMARAL *et al.*, 2014). Geralmente, o sulfato é adicionado em banhos de tingimento ou pode ser formado por oxidação das espécies de enxofre mais reduzidas utilizadas em processos de tingimento, tais como sulfureto, sulfidrato e ditonito (VAN DER ZEE *et al.*, 2003), ou, em alguns casos, pode até mesmo estar contido na própria formulação do corante.

Dessa forma, apesar dos grandes benefícios econômicos gerados pelo setor têxtil, vários problemas ambientais a eles estão associados, tais como o uso desmedido de grandes volumes

de água, geração de efluentes com altas concentrações de cor, matéria orgânica, compostos de enxofre, substâncias tóxicas e alta salinidade e, por fim, a geração de lodo físico-químico oriundo do tratamento inadequado instalado nas lavanderias de jeans, abordado no tópico 2.1.5.

2.1.3.1 Constituintes dos efluentes têxteis

Os principais constituintes dos efluentes líquidos provenientes da indústria têxtil, de acordo com a CPRH (2001) são:

- a) Sólidos sedimentáveis (SS): os valores dos SS podem variar muito, dependendo de fatores como tipo de processo de beneficiamento aplicado, tipo de fibra, tipo de tecido, tipo de tratamento, etc. Em geral, os valores encontram-se abaixo de 50 mL/L;
- b) Metais pesados: a carga de efluentes têxteis por metais pesados é pouca, quando aplicado o alto padrão técnico disponível hoje em dia. O cádmio é praticamente ausente e o mercúrio pode estar presente em poucas quantidades (através de soda cáustica e ácido clorídrico produzidos por eletrodos de mercúrio); cromo, cobalto e cobre podem chegar aos efluentes, dependendo do processo de tingimento usado (em geral abaixo de 1 mg/L); e alguns processos de acabamento tipo “*wash and wear*” usam zinco (poucos mg/L);
- c) Hidrocarbonetos: uma carga importante dos efluentes têxteis constituem-se de hidrocarbonetos provenientes da engomagem dos fios e/ou acabamento do tecido;
- d) Compostos orgânicos halogenados: outra carga importante dos efluentes é formada por compostos orgânicos halogenados, que geralmente são medidos através do parâmetro AOX. Eles compõem uma gama de substâncias diferentes, como hidrocarbonetos clorados, PVC, pigmentos verdes (não tóxicos), fenóis clorados (tóxicos), etc. As principais fontes no processo produtivo são o alvejamento (ou branqueamento), tingimento de fibras sintéticas e corantes reativos (contendo cloro);
- e) Detergentes e agentes tensoativos: essas substâncias são usadas como detergentes para lavagem, emulsificadores, agentes humidificantes, agentes de correção no tingimento e agentes para aumentar a lisura e maciez do tecido. Muitas delas não são biodegradáveis. Os agentes tensoativos (detergentes, emulsionantes e dispersantes) podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis, e, a partir daí a necessidade de um critério rigoroso na escolha dos mesmos. Aminas quaternárias usadas, por exemplo, em processos de amaciamento, são muito tóxicas e devem ser evitadas sempre que possível;
- f) Cor, temperatura e pH: os efluentes têxteis podem apresentar alterações intensas na coloração (dependendo dos corantes e pigmentos usados), na temperatura (às vezes acima

de 40°C) e no pH. Os efluentes provenientes de um processo com lã mostram, normalmente, um pH baixo (ácido), enquanto processos com algodão têm efluentes com pH altos (alcalino).

E ainda, para aumentar a substantivada do corante, coloca-se um eletrólito no banho. Após alguns minutos da adição do sal, geralmente 30 minutos, alcança-se o equilíbrio quase total da absorção substantiva do corante. O sal mais apropriado é o sulfato de sódio anidro.

2.1.4 Corantes têxteis

Os corantes sintéticos geralmente são oriundos do carvão mineral e de produtos petroquímicos. São usualmente compostos aromáticos e heterocíclicos constituídos por mais de 500 intermediários, pedras que se constroem os corantes, e por umas doze conversões químicas (VYAS; MOLITORIS, 1995). O baixo custo de síntese, a estabilidade e a variedade de cores são fatores que tornam favorável o uso dos corantes sintéticos em detrimento dos naturais por diversas indústrias que incluem, principalmente, a têxtil, a alimentícia e a de cosméticos (GONG *et al.*, 2005; CHAGAS; DURRANT, 2001).

Os corantes são constituídos por cromóforos, sistemas conjugados de ligações duplas com elétrons deslocalizados, responsáveis pela cor, e por auxocromos, grupos funcionais que modificam a capacidade de absorção de luz do cromóforo, alterando o comprimento de onda e a intensidade da absorção (TRINDADE *et al.*, 2013). Os cromóforos mais importantes são: azo ($-N=N-$), carbonila ($-C=O$), metil ($-CH=$), nitro ($-NO_2$) e grupos quinônicos.

Além dos grupos cromóforos e auxocromos, as moléculas destes corantes possuem grupos responsáveis pela fixação do corante na fibra (SARAYU; SANDHYA, 2012). O cromóforo do tipo azo é o mais comum que compreende até 60-70% (dos SANTOS *et al.*, 2004; MUSTAFA, 2004; VAN DER ZEE *et al.*, 2003) de todos os corantes têxteis produzidos, seguido pelos antraquinônicos (contém quinonas na sua estrutura) (CERVANTES *et al.*, 2007; KUNZ *et al.*, 2002; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Na Tabela 1, a classificação química, aplicação, fixação e problemas associados dos corantes, de acordo com Bastian e Rocco (2009), seguindo a classificação padrão adotada pelo *Colour Index (CI)*.

Tabela 1 – Classificação química dos corantes, aplicação, fixação e problemas ambientais associados

CLASSES	DESCRIÇÃO	TIPOS DE FIBRAS	FIXAÇÃO TÍPICA (%)	POLUENTES ASSOCIADOS
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água	Lã e Poliamida	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97-98	Fixação quase que total na fibra. Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
Diretos	Solúveis em água, compostos aniônicos. Podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre)	Algodão, Raiom e demais fibras celulósicas	70-95	Cor, sal, corante não fixado, fixadores; agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
Dispersos	Insolúveis em água, compostos não iônicos	Poliéster, Acetato e outras fibras sintéticas	80-90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
Reativos	Solúveis em água, compostos aniônicos, classe mais importante de corantes	Algodão, Lã e outras fibras celulósicas	60-90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antirredutores orgânicos, antiespumantes, etc.
Sulfurosos (enxofre)	Mercapto corantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polissulfetos em sua formulação	Algodão e outras fibras celulósicas	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	Corantes tipo Redox, insolúveis em água. A “mais nobre” classe de corantes	Algodão e outras fibras celulósicas	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

Fonte: Bastian e Rocco (2009)

O descarte de efluentes coloridos em corpos receptores representa não somente um impacto ambiental de grande proporção, como também um problema de saúde pública da comunidade de seu entorno, devido, principalmente, à natureza mutagênica e carcinogênica dos corantes e seus subprodutos intermediários.

2.1.4.1 Corantes azo

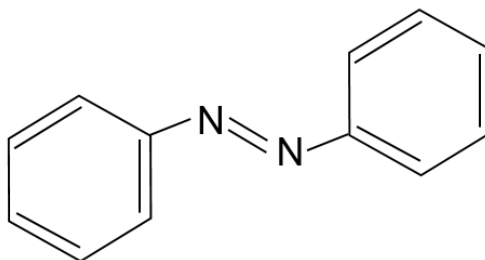
Os corantes azoicos, azocorantes, ou simplesmente azos, apresentam em sua estrutura química um ou mais grupamentos de nitrogênio ($-N=N-$), chamados azos e associados com anéis benzênicos ou naftalênicos, podendo conter constituintes como cloro ($-Cl$), metila ($-CH_3$), nitro ($-NO_2$), amina ($-NH_2$), hidroxila ($-OH$), carboxila ($-COOH$) e ácido sulfônico ($-SO_3H$). Este último grupo é mais comumente encontrado em efluentes têxteis, também conhecidos como azo sulfonados.

Grupos sulfônicos (azo sulfonados), conferem as aminas aromáticas um caráter xenobiótico, dessa forma, a presença de uma unidade aniônica fortemente carregada impede a penetração do composto através das membranas celulares bacterianas (DAVIES *et al.*, 2006). As populações microbianas inadaptadas não degradam, por exemplo, naftalenos sulfonados, ou o degradam de forma incompleta (NÖRTEMANN *et al.*, 1986). O grupo sulfônico, como substituinte em um anel aromático, é uma estrutura que raramente ocorre na natureza, assim, estes compostos resistem a biodegradação e são tóxicos. Estas substâncias são, particularmente, perigosas e sua eliminação das águas residuárias é de grande importância (PEREI *et al.*, 2001).

Este grupo cromóforo azo é bivalente e está ligado a átomos de carbono com hibridação sp^2 , por um lado, a um núcleo aromático ou heterocíclico e, por outro, a uma molécula insaturada cíclica, um heterocíclico ou um grupo alifático (da SILVA, 2016). Comercialmente, os corantes azoicos são a maior e mais versátil classe de corantes orgânicos empregados nas indústrias de tecido. Existem mais de 10 mil *Colour Index (CI)* atribuídos para corantes comerciais, 4.500 estão em uso, e mais de 50% destes pertencem ao grupo azo (CHUDGAR, 2000; YURTSEVER; ÇINAR; SAHINKAYA, 2016).

Dentre os corantes sintéticos, 70% dos corantes aplicados em processos têxteis são o tipo azo (VAN DER ZEE, 2002) e 80% dos corantes utilizados nas lavanderias que compõem o APLCP também pertencem a essa classe (FERRAZ *et al.*, 2011). Tais corantes são aplicados, principalmente, para as cores amarelo, laranja e vermelho (CHRISTIE, 2001) e azul. Porém, as cores empregadas são determinadas de acordo com a tendência da época ou pedido do cliente.

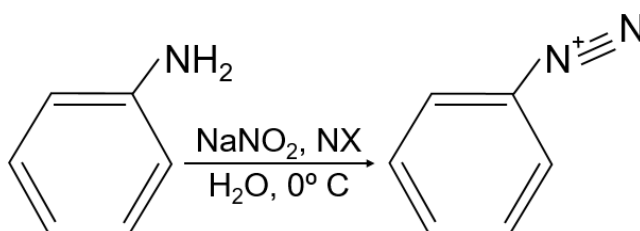
Na Figura 4 está representada a estrutura química básica de um corante azo.

Figura 4 – Representação da estrutura química básica de um corante azo

Fonte: A autora

Os corantes azo também são classificados de acordo com o número de ligações azo presentes na estrutura, podendo ser monoazo (uma ligação), diazo (duas ligações), triazo (três ligações), tetra-azo (quatro ligações) ou poliazo (quando existem mais de uma ligação azo).

Na produção de corantes azoicos, a reação de acoplamento entre um composto diazo aromático e um componente de acoplamento é a via de síntese mais importante, com um total de cerca de 60% dos corantes fabricados por meio desta reação, de acordo com Chudgar (2000). Inicialmente uma amina aromática é convertida em um sal de diazônio por um processo chamado diazotização (geralmente ocorre na presença de ácido nitroso produzido *in situ* a partir de nitrito de sódio e um ácido forte, tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ou HBF_4 – ácido tetrafluorobórico) (Figura 5) e, em seguida, ocorre a reação do composto diazo produzido com um grupo fenol, naftol, amina aromática, ou um composto que tem um grupo metileno ativo, para produzir o corante azo correspondente, esta última etapa é denominada acoplamento diazo (DYESTAR, 2000; IARC, 2010).

Figura 5 – Reação de diazotização

Fonte: da Silva (2016)

De acordo com Trindade *et al.* (2013), a estrutura e o peso molecular são alguns fatores que podem ser determinantes para a degradação de corantes azo. Tem sido verificado que corantes com estruturas simples e baixo peso molecular apresentam elevadas taxas de remoção quando comparados com corantes com grupos auxocromos, como $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, e também quando comparados a corantes de alto peso molecular (HSUEH; CHEN; YEN, 2009;

PEARCE; LLOYD; GUTHRIE, 2003; SANI; BANERJEE, 1999). De forma semelhante, também tem sido relatado que a taxa de remoção de cor é mais rápida no caso de corantes monoazo comparada aos poliazo (HU, 2001).

2.1.5 Legislação ambiental

Normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos de fiscalização ambiental para controle de efluentes coloridos têm despertado o interesse pelas pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a redução de impactos ambientais no descarte de efluentes coloridos das indústrias de beneficiamento têxtil (FORGIARINI, 2006).

Para as indústrias têxteis de Pernambuco, o lançamento desses efluentes deve obedecer aos requisitos exigidos pela Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) e pelas resoluções nº 20/1986, nº 357/2005 e nº 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Aplicam-se às águas doces de classe 2 as seguintes condições e padrões:

- a) Demanda Química de Oxigênio (DQO) – valor permitido de 200 a 300 mg O₂/L (ou 80% de eficiência de remoção – CPRH, 2003);
- b) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – valor permitido de até 5 mg O₂/L;
- c) Cor – valor permitido até 75 mg Pt/L de cor verdadeira. Não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- d) Sulfato – valor permitido de até 250 mg SO₄²⁻/L;
- e) Salinidade, pH e temperatura – salinidade igual ou inferior a 0,5‰, pH de 5 a 9 e, temperatura igual ou inferior a 40°C.

E ainda, no que se refere a toxicidade do efluente têxtil, devido aos compostos químicos e, principalmente, aos corantes não fixados às fibras de tecido, a Resolução CONAMA nº 357/2005 exige ainda que:

§1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes.

§2º Os critérios de toxicidade previstos no §1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos e realizados no efluente.

O órgão responsável pela execução da política estadual de meio ambiente e de recursos hídricos é a CPRH, e tem como objetivo exercer a função de órgão ambiental estadual, com atuação na proteção, conservação e pesquisa aplicada às atividades do controle ambiental, para o aproveitamento dos recursos naturais do Estado de Pernambuco.

De acordo com a CPRH (2004), no município de Caruaru, em agosto de 2004, a promotoria de Defesa do Meio Ambiente da comarca de Caruaru convocou os proprietários das lavanderias para uma audiência pública sobre os agravantes da atividade sem os cuidados com o meio ambiente. Ao final da audiência, os proprietários assinaram Termo de Ajustamento de Conduta (TAC's), em que se comprometeram a cumprir as exigências feitas pelo Ministério Público de Pernambuco (MPPE). O procedimento consiste em os donos de lavanderias solicitarem o licenciamento ambiental à CPRH e, quando o projeto for aprovado, implantarem os sistemas antipoluentes.

Também no município de Caruaru, em julho de 2012 (MPPE, 2015), a promotoria de Defesa do Meio Ambiente convocou uma audiência pública com os proprietários de 77 lavanderias, sobre a instalação dessas lavanderias em área apropriada, como no distrito industrial, de forma individual ou regime comunitário, obrigando os proprietários assinarem o TAC.

Em janeiro de 2015 mais 35 lavanderias de Caruaru firmaram TAC's perante o Ministério Público de Pernambuco (MPPE, 2015). Em 13 lavanderias, os responsáveis pelos estabelecimentos comerciais deveriam adotar as medidas necessárias para cessar as degradações ambientais e transferir os empreendimentos para o Polo de Desenvolvimento Sustentável do Agreste (PDSA), localizado às margens da rodovia BR-232. Em 22 lavanderias, os proprietários se comprometeram a encerrar suas atividades em um prazo de até 90 dias, por não terem condições de atender às exigências legais para tratar os efluentes industriais lançados em corpos d'água como rios e córregos ou na própria rede de esgoto.

As principais vantagens do distrito industrial, de acordo com o MPPE (2015), são: otimização da utilização dos recursos naturais (principalmente reaproveitamento de água), implantação do tratamento secundário (biológico) de efluentes; fiscalização efetiva; possibilidade de utilização do gás natural como matriz energética, e retirada desses empreendimentos com características eminentemente industriais dos bairros residenciais, estando eles atualmente próximos a residências, escolas, unidades de saúde, etc., possuindo espaço físico insuficiente para desenvolvimento da atividade e com dificuldade de ampliação. O não cumprimento do TAC acarreta, aos empresários, multas diárias e possibilidade de fechamento dos estabelecimentos.

2.1.6 Processos físico-químicos no tratamento de efluentes têxteis

Os processos físico-químicos para o tratamento de efluentes têxteis promovem mudanças na qualidade dos efluentes através de reações químicas. Tais processos são empregados certas substâncias para degradar a matéria orgânica, transformando-a em compostos mais estáveis. As principais substâncias utilizadas são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cal hidratada, cloreto férrico e sulfato férrico (METCALF; EDDY, 1991).

Os principais métodos físico-químicos para tratamento de efluentes têxteis incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação, eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998; dos SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; SARATALE *et al.*, 2011).

As lavanderias do APLCP são compostas por um pré-tratamento, com uso de grades para reter fiapos e material particulado de maior tamanho, seguido pelo tratamento físico-químico, composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Os efluentes têxteis tratados por processos físico-químicos têm sua cor bastante reduzida e baixo teor de material em suspensão ou coloidal, sólidos suspensos com redução de 80 a 90%; a DBO de 40 a 70%; e a DQO de 30 a 60% e 90% das bactérias podem ser removidas por precipitação química (HASSEMER; DALSAMOS; SENS, 2001). Porém, tais processos são considerados caros, e mesmo com a remoção do corante, ocorrerá um problema de tratamento de resíduos, com elevada produção e acúmulo de lodos concentrados (Figura 6).

Figura 6 – Disposição de lodo oriundo do tratamento físico-químico de uma lavanderia de porte médio do APLCP



Fonte: A autora

2.1.7 Processos biológicos no tratamento de efluentes têxteis

Nos últimos anos grandes progressos foram alcançados na área de biotecnologia ambiental aplicada ao tratamento de efluentes contendo corantes, tanto no entendimento maior da bioquímica do processo como no desenvolvimento tecnológico de reatores biológicos, com experimentos realizados com diferentes micro-organismos, como as bactérias aeróbias, bactérias anaeróbias, actinomicetos e fungos (dos SANTOS *et al.*, 2005a).

Devido ao uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre, grupamentos azoicos, compostos surfactantes, fenóis, solventes aromáticos, cloretos, entre outros, os efluentes têxteis são destacados pela sua toxicidade. Essa toxicidade é uma das questões mais relevantes hoje no âmbito dos impactos ambientais, sendo uma preocupação tanto para os órgãos ambientais quanto para a população que utiliza do corpo d'água receptor.

Dentre as alternativas viáveis economicamente e disponíveis para o tratamento desses efluentes, os sistemas biológicos são reconhecidos por sua capacidade de remover cor e matéria orgânica, garantido a completa mineralização dos compostos intermediários (KHELIFI *et al.*, 2008). A eficiência dos processos biológicos está intrinsecamente ligada às interações existentes entre as diversas espécies de micro-organismos com diferentes capacidades degradativas e a manutenção de uma biomassa adaptada com elevada atividade e resistente a choques (CHERNICHARO, 2007).

O tratamento biológico de efluentes têxteis contendo corantes azo requer uma fase anaeróbia seguida de uma fase aeróbia. A primeira fase compreende a quebra do corante, que se desenvolve sob condições anaeróbias e resulta na formação de metabólitos intermediários, como subprodutos. Nestas condições, geralmente não ocorre a degradação dos metabólitos. Logo, a mineralização dos corantes é completada na segunda fase, aeróbia ou microaeróbia, onde os subprodutos da quebra do corante são biodegradados.

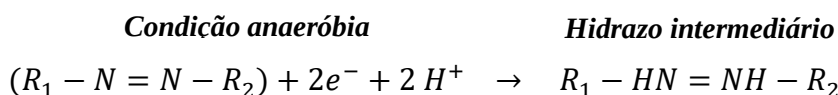
2.1.7.1 Redução anaeróbia de corantes azo

Os corantes azo são compostos que possuem, geralmente, altos pesos moleculares e baixa lipossolubilidade, ou seja, dificilmente serão transportados para o interior das células dos micro-organismos. Em destaque os grupos sulfônicos, como já abordado, que são ainda mais impermeáveis e, conseqüentemente, mais tóxicos do que qualquer outro grupo.

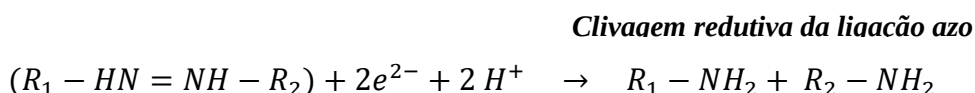
A redução de corantes azo sob condições anaeróbias ocorre por meio da clivagem das ligações azo, com conseqüente formação de metabólitos intermediários, como as aminas

aromáticas, sendo compostos mais tóxicos do que o próprio corante. Os corantes funcionam como aceptores de elétrons e, na presença de outros aceptores, como sulfato ou nitrato, a descoloração costuma ocorrer em paralelo (AMARAL *et al.*, 2014; RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015). Os doadores de elétrons mais relatados são amido, etanol, glicose, lactato, ácidos graxos voláteis, entre outros (RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

De acordo com Bromley-Challenor *et al.* (2000) e Beydilli, Pavlostathis, Tincher (1998), a redução anaeróbia se desenvolve em baixo potencial de oxirredução (< -50 mV) e envolve a transferência de quatro elétrons à ligação azo ($-N=N-$) durante um processo que ocorre em dois estágios (dos SANTOS, 2005), onde, em cada estágio, são transferidos dois elétrons ao corante, atuando comoceptor final de elétrons (Equações 1 e 2).



Equação 1 – Redução anaeróbia de corantes azo: primeiro estágio



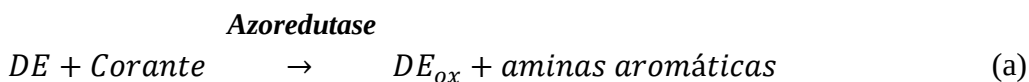
Equação 2 – Redução anaeróbia de corantes azo: segundo estágio

Fonte: Adaptado dos Santos, Cervantes e Van Lier (2007)

De acordo com van der Zee (2002), o termo “*redução anaeróbia de corantes azo*” compreende a diferentes mecanismos, que podem ser distinguidos entre redução enzimática direta (Equação 3a) e redução indireta (Equação 3b e c) através de cofatores enzimáticos reduzidos. Na redução biológica direta, os equivalentes redutores gerados pela oxidação dos substratos orgânicos são transferidos aos corantes azo por uma ação enzimática (TRINDADE *et al.*, 2013). De acordo com os autores, as enzimas que catalisam a azo-redução podem ser especializadas (catalisando apenas a redução dos corantes azo) ou não-especializadas (enzimas não-específicas que catalisam a redução de diversos compostos, incluindo os corantes azo).

No mecanismo de redução biológica indireta, Trindade *et al.* (2013) explicam que a redução dos corantes azo ocorre por carreadores de elétrons reduzidos por enzimas, como FADH₂, riboflavina, NADH e NADPH.

Tanto como o mecanismo de redução direta como a indireta podem ser intermediados por compostos mediadores redox. Além desses mecanismos, a redução anaeróbia dos corantes azo pode ocorrer simplesmente por via química (Equação 4) através de redutores biogênicos como o sulfeto, gerado pela sulfato-redução (dos SANTOS, 2005).



Equação 3 – Redução anaeróbia enzimática direta (a) e redução enzimática indireta (b e c) de corantes azo



Equação 4 – Redução anaeróbia de corantes azo por via química

De acordo com Amaral *et al.* (2014), a presença de sulfato provoca alterações das rotas metabólicas no reator anaeróbio, ocorrendo competição por substrato entre as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e micro-organismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos. Para Chernicharo (1997), esta competição está relacionada com os valores de pH do meio e a relação da concentração de matéria orgânica (DQO) e o teor de sulfato na água residuária.

A competição entre as BRS e outros grupos de bactérias é resultado de problema termodinâmico, pois o sulfato é aceptor preferencial de elétrons. O sulfato é precursor do sulfeto, destacado doador de elétrons na descoloração em condições sulfato-redutoras, como também pode competir com os corantes pelos elétrons disponíveis, como aceptor final de elétrons. Vale ressaltar que os sulfetos são tóxicos aos organismos aquáticos e contribuem para o aumento da DQO. Além disso, os ânions sulfeto convertem-se em sulfeto de hidrogênio (H_2S), em condições ácidas, dando origem a problemas de odor e corrosão (COMMISSION, 2003).

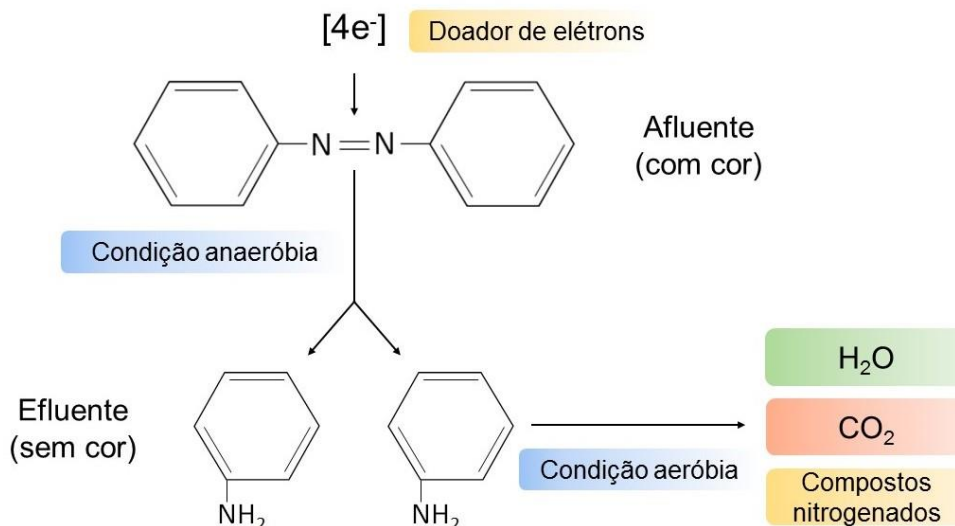
Quanto às melhores condições ambientais para que ocorra a redução anaeróbia de corantes azo, Khan, Bhawana e Fulekar (2013) sugerem pH entre 6 e 10 e temperatura na faixa de crescimento máximo dos micro-organismos. Em temperaturas acima da faixa termofílica usual (50 – 60°C), a desnaturação das enzimas azoreductases pode ocasionar decaimento nas taxas de descoloração.

2.1.7.2 Degradação aeróbia de aminas aromáticas

Os processos anaeróbios são capazes de remover a cor, porém, não promovem degradação completa da molécula, necessitando de um tratamento posterior para mineralizar os metabólitos intermediários. Uma alternativa promissora consiste no desenvolvimento tecnológico de reatores biológicos com micro-organismos versáteis, capazes de degradar o

corante, na presença de uma fonte de carbono, e mineralizar por completo os metabólitos formados no processo de descoloração, resultando em água, gás carbônico e compostos nitrogenados (Figura 7).

Figura 7 – Esquema ilustrativo da degradação anaeróbia-aeróbia de corantes azo



Fonte: A autora

As aminas aromáticas, geralmente incolores, são produzidas pela quebra das ligações duplas de nitrogênio dos corantes azo durante o processo anaeróbio e removidas em ambiente aeróbio. No entanto, algumas aminas aromáticas podem não ser removidas aerobiamente (LIBRA *et al.*, 2004; LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2003). São conhecidas por serem mutagênicas e carcinogênicas, podendo apresentar um grau de toxicidade mais elevado do que o corante azo que lhe deu origem (BRÁS *et al.*, 2005; CERVANTES; dos SANTOS, 2011; KHAN; BHAWANA, FULEKAR, 2013; CHENGALROYEN; DABBS, 2013).

Dependendo da estrutura do corante azo, as aminas aromáticas liberadas na degradação anaeróbia, podem variar a partir de anilinas simples a benzidinas. As anilinas são consideradas tóxicas para a vida aquática e, possivelmente, cancerígenas, enquanto que as benzidinas são conhecidas como tóxicas e carcinogênicas para os seres humanos (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

Sponza e Isik (2005) observaram que, aproximadamente, 50% das aminas aromáticas do corante *Direct Red 28*, a base de benzidina, foram removidas sob condições aeróbias, afirmando que processos combinados anaeróbio e aeróbio são essenciais para a completa biodegradação de efluentes líquidos coloridos (CARLIELL *et al.*, 1998; ÇINAR; DEMIROZ,

2010). De acordo com Arora (2015), o mecanismo principal da biodegradação de aminas monocíclicas ocorre por via aeróbia.

É importante ressaltar que compostos de amino-benzeno, amino-naftaleno e amino-benzidina são biodegradáveis por via aeróbia, entretanto, aminas aromáticas sulfonadas, devido à natureza hidrofílica do grupo sulfônico, que obstrui o transporte da membrana, são difíceis de degradar (VAN DER ZEE, 2002).

2.1.7.3 Microaeração em sistemas anaeróbios de tratamento

A microaeração em sistemas de tratamento biológico de efluentes têxteis consiste na injeção de pequenas quantidades de ar no interior de reatores anaeróbios, para o fornecimento de oxigênio em concentrações diminutas que favoreçam a quebra das ligações azo dos corantes, com formação e, posteriormente, degradação das aminas aromáticas. Micro-organismos microaerofílicos requerem oxigênio em concentrações baixas, entre 5 e 10% da saturação (FIELD *et al.*, 1995).

A introdução limitada de oxigênio no interior dos digestores anaeróbios também cria condições microaeróbias favoráveis para a eliminação do sulfeto de hidrogênio, formado a partir da redução do sulfato (JENICEK *et al.*, 2010). A oxidação do sulfeto, na presença de oxigênio, ocorre tanto quimicamente como biologicamente (VAN DER ZEE; VILLAVÉRDE; GARCIA, 2007).

O oxigênio é conhecido por ser potencialmente tóxico para os micro-organismos estritamente anaeróbios, como as acetogênicas e as arqueas metanogênicas (CIRNE *et al.*, 2008), mas muitos estudos têm comprovado que os micro-organismos anaeróbios obrigatórios são capazes de sobreviver mesmo quando expostos a doses de oxigênio. Kato, Field e Lettinga (1993a) investigaram a utilização de pequenas quantidades de oxigênio em digestores anaeróbios, por meio de bombeamento de ar, e a metanogênese não foi inibida.

Alguns mecanismos são apontados como responsáveis por proteger esses micro-organismos anaeróbios estritos da toxicidade exercida pelo O₂, tais como:

- a) capacidade intrínseca de algumas espécies de tolerar certos níveis de O₂. Alguns micro-organismos metanogênicos são capazes de tolerar exposição ao oxigênio em curtos intervalos de tempo (ZITOMER; SHROUT, 1998);
- b) barreiras difusionais apresentadas pelos agregados: os agregados microbianos, como os flocos e grânulos, protegem os anaeróbios estritos que se encontram nas camadas mais profundas, uma vez que os organismos facultativos presentes próximos à superfície

consomem rapidamente o O₂ disponível, impedindo sua difusão para parte interna (SHEN; GUIOT, 1996; BOTHEJU; BAKKE, 2011).

O oxigênio em sistemas anaeróbios traz também diversos outros efeitos benéficos para o processo como: melhoria da hidrólise (JOHANSEN; BAKKE, 2006; TARTAKOVSKY *et al.*, 2011), diminuição do acúmulo de AGV que resulta em uma melhor estabilidade do processo (BOTHEJU *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2007), degradação de compostos recalcitrantes (GUIOT *et al.*, 1998; JENICEK *et al.*, 2010) e degradação de BTEX (MA; LOVE, 2001).

Kumar, Reddy e Mohan (2015) investigaram o efeito das condições microaerófilas no tratamento de efluente têxtil contendo corante azo *Acid Black 10B* em reator em batelada descontínuo mantendo a concentração de OD na faixa de 0,4 a 0,8 mg/L, com um ciclo de 10 min a cada 4 horas de intervalo. A carga de corante utilizada foi de 50-750 mg/L e de DQO de 1,6 kg/m³.dia. Obtiveram eficiências de remoção de cor (50 mg/L) e DQO de até 90% e 92%, respectivamente. Mesmo com carga alta de corante (750 mg/L), o desempenho não foi inibido, apresentando eficiências de remoção de cor e DQO de 80%, para ambos.

Balapure, Bhatt e Madamwar (2015) investigaram a degradação de um grupo de corantes azo em biofiltro microaerado, utilizando uma concentração de corante de 300 mg/L e DQO de 7200 mg/L, e de 0,6 a 0,8 mg de OD/L. Os autores alcançaram eficiências de 97,5% de remoção de DQO e 99,5% de cor. Assim como também relataram que a toxicidade do efluente foi diminuída durante a mineralização dos corantes.

Amaral *et al.* (2015) estudaram a degradação do corante tetra-azo *Direct Black 22* através de reator UASB com zona microaerada, sob concentração de 65 mg/L de corante, DQO de 1500 mg/L, e com 0,18 mg de OD/L. Os autores obtiveram eficiências de remoção de DQO e cor de 78% e 80%, respectivamente. Relataram que no reator controle (UASB) houve acúmulo de aminas aromáticas e no reator com adição de oxigênio (UASB com zona microaerada) houve a remoção dessas aminas, confirmando assim, a possibilidade de tratamento de efluente têxtil em um único reator.

A vantagem da microaeração em sistemas anaeróbios no tratamento de efluente têxteis contendo corantes azo é que a depleção de oxigênio é facilmente suportada pelas culturas microaerófilas, permitindo que bactérias estritamente anaeróbias, anaeróbias facultativas e microaerófilas coexistam em um mesmo meio (FRANCISCON *et al.*, 2009).

2.1.8 Sulfato

O efluente têxtil apresenta de moderada a alta taxas de concentrações de sulfato. Geralmente o sulfato é adicionado durante o processo de tingimento ou pode estar contido na formulação do próprio corante, ou ainda ser formado pela oxidação de espécies mais reduzidas de enxofre, como por exemplo, sulfeto ou hidrossulfito (ditionito), utilizadas na etapa de tingimento (VAN DER ZEE *et al.*, 2003).

A redução e oxidação do sulfato podem ocorrer por processos biológicos anaeróbios e aeróbios, descritos a seguir.

2.1.8.1 Redução anaeróbia do sulfato

Pesquisas têm sido conduzidas visando à utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS) para o tratamento de águas residuárias têxteis (VAN DER ZEE; VILLAYERDE, 2005; PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007; CIRIK *et al.*, 2013). Durante o tratamento, a presença e concentração de sulfato pode ter diferentes atuações na redução de corantes azo (CERVANTES *et al.*, 2007):

- a) sulfato pode competir com os corantes, como aceptor de elétrons, pelos elétrons disponíveis, dependendo da capacidade do inoculo para desenvolver a sulfato-redução (concentração de BRS no lodo, por exemplo) e da concentração de sulfato;
- b) elétrons equivalentes podem ser gerados durante a redução do sulfato via oxidação anaeróbia do substrato, dessa forma, os cofatores reduzidos envolvidos na redução do sulfato podem também apresentar um papel na redução de corantes azo; e
- c) a geração de sulfeto, via redução de sulfato, também pode contribuir para a descoloração dos corantes azo através da redução química dos compostos.

Na competição pelos elétrons disponíveis, a sulfato-redução pode inibir a redução do corante azo, ou vice-versa. Os fatores que poderão influenciar esta competição incluem principalmente o potencial redox, a complexidade da estrutura química do corante, a fonte doadora de elétrons, a concentração de sulfato no efluente e a diversidade da comunidade de micro-organismos (CERVANTES; dos SANTOS, 2011).

Estudos que buscam melhorar a eficiência do processo de redução de sulfato em reatores anaeróbios têm sido desenvolvidos. O consórcio bacteriano presente no tratamento anaeróbio é

composto por BRS, bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas, que consomem o substrato, promovendo uma relação sintrófica ou de competição pelo substrato.

Foi reportado por GUPTA *et al.* (1994) que as BRS podem competir com arqueas metanogênicas por acetato e H_2 , por O'Flaherty *et al.* (1999) com bactérias acetogênicas por propionato ou butirato, e ainda por Amaral (2015) com micro-organismos fermentativos por lactato, glicerol, etanol, sacarose, glicose, entre outros. Além do substrato, Amaral (2015) destaca outros fatores que podem afetar o desempenho da redução biológica do sulfato, tais como: pH (5-9), temperatura (20 - 40°C), razão DQO/sulfato, tempo de detenção hidráulica (TDH) e o tipo de reator utilizado.

A Tabela 2 exemplifica a competição de BRS com bactérias metanogênicas obtendo vantagem termodinâmica das BRS.

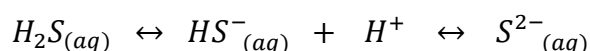
Tabela 2 – Reações de redução de sulfato e metanogênicas

EQUAÇÃO	ΔG^0 (KJ/REAÇÃO)
Reações de redução de sulfato	
$4 H^2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + H_2O$	-151,9
$Acetato + SO_4^{2-} \rightarrow 2 HCO_3^- + HS^-$	-47,6
$Propionato + 0,75 SO_4^{2-} \rightarrow Acetato + HCO_3^- + 0,75 HS^- + 0,25 H^+$	-37,7
$Butirato + 0,5 SO_4^{2-} \rightarrow 2 Acetato + 0,5 HS^- + 0,5 H^+$	-80,2
Reações metanogênicas	
$4 H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3 H_2O$	-135,6
$Acetato + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31

Fonte: Muyzer e Stams (2008)

A produção de sulfetos é o problema principal associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato. O sulfeto produzido em reator anaeróbio é formado por S^{2-} , HS^- (formas ionizadas) e H_2S (sulfeto de hidrogênio), este último responsável por problemas de odor e corrosão. Vale ressaltar que sulfetos são tóxicos para os organismos aquáticos e contribuem para o aumento da DQO no corpo hídrico.

O sulfeto em solução é um ácido fraco e o equilíbrio é regido pela seguinte reação (LENS *et al.*, 1998):



Equação 5 – Equação de equilíbrio do sulfeto em solução aquosa

Quanto ao potencial de oxirredução, quando se compara o potencial de redução do sulfato com o de redução do corante azo, verifica-se que, dependendo do corante, ambos os

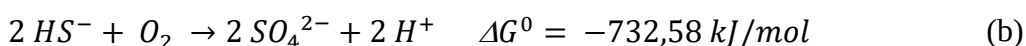
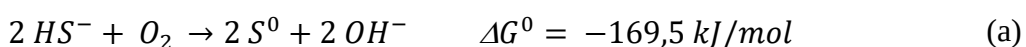
processos podem ocorrer na mesma faixa de potencial redox (OZDEMIR *et al.*, 2013), indicando que o sulfato pode competir com o corante azo pelos elétrons na sua redução. O potencial de oxirredução para redução do sulfato está em torno de -220 mV, considerando SO_4^{2-} com formação de H_2S (YOO *et al.*, 2001), enquanto que a redução de corante azo pode ocorrer a partir de -50 mV até valores próximos aos da metanogênese (-350 mV a -600 mV) (RAU; STOLZ, 2003; dos SANTOS *et al.*, 2004).

2.1.8.2 Oxidação aeróbia e microaeróbia do sulfato

Muitas pesquisas têm demonstrado a viabilidade da utilização de quantidades limitadas de O_2 para a remoção de H_2S sem causar transtornos para a atividade metanogênica, apresentando valores de produção de CH_4 praticamente iguais às condições estritamente anaeróbias ou, em alguns casos, concentrações ligeiramente mais elevadas (ZITOMER; SHROUT, 2000; DUANGMANEE, 2009).

A introdução de pequenas quantidades de oxigênio em sistemas anaeróbios, mantendo ainda o ambiente anaeróbio, é o ponto chave para a conversão de sulfeto a sulfato (DÍAZ; DONOSO-BRAVO; FDZ-POLANCO, 2011), sendo possível diminuir a via de oxidação de HS^- até a formação de enxofre elementar (S^0). Dessa forma, a conversão de sulfeto a enxofre elementar, sob baixas concentrações de oxigênio dissolvido, se torna vantajosa em relação a reoxidação do sulfeto a sulfato, no tratamento de águas residuárias.

As reações de oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar e reoxidação a sulfato são demonstradas nas equações 6a e b, respectivamente:



Equação 6 – Reações de oxidação do íon sulfeto a enxofre elementar (a) e reoxidação a sulfato (b)

Os sulfetos são compostos de grande relevância, visto que são gerados por bactérias redutoras de sulfato durante o tratamento de efluente têxtil em reatores anaeróbios, tornando-se um grave problema em estações de tratamento, impedindo a floculação, causando aumento da DQO e DBO, o que reduz a quantidade de oxigênio disponível, além de serem corrosivos em metais e concretos, pois se oxidam biologicamente nas paredes formando ácido sulfúrico. São muito tóxicos, sendo letais aos peixes a concentração de 1 a 6 mg/L (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Dessa forma, diversos estudos têm demonstrando que a microaeração em águas residuárias contendo sulfato apresenta-se como uma tecnologia promissora na oxidação do sulfeto gerado (DÍAZ *et al.*, 2011b; KOBAYASHI *et al.*, 2012; RAMOS; PÉREZ; FDZ-POLANCO, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2012), além da ausência de uma unidade posterior de tratamento e redução no consumo de energia.

2.2 CONSIDERAÇÕES

A revisão bibliográfica buscou apresentar conceitos e fundamentos sobre o tratamento biológico de efluentes têxteis, bem como a problemática ambiental advinda da destinação final desses efluentes, devido a presença de corantes, sais, sulfato, sulfeto, matéria orgânica, entre outros compostos.

Atualmente há necessidade de produzir efluentes industriais mais limpos, visando à preservação do meio ambiente, através do emprego de tecnologias mais eficientes, de fácil operação e de baixo custo. O tratamento anaeróbio seguido do aeróbio é sugerido como alternativa atrativa, visto que minimiza os impactos ambientais, tem baixo custo operacional, comparado aos tratamentos físico-químicos, e tem a capacidade de remover cor e matéria orgânica, garantindo a completa mineralização dos metabólitos intermediários, além de baixa geração de lodo.

Os últimos estudos apontam também que a degradação das aminas aromáticas não necessita de duas unidades separadas e de elevada concentração de oxigênio, podendo ser uma única unidade anaeróbia com zona microaerada, diminuindo ainda mais os custos do tratamento. Ou seja, em um único reator espera-se ocorrer a quebra das ligações azo, resultando na formação das aminas aromáticas na zona anaeróbia, e degradação dessas aminas na zona microaerada.

Outro fator importante para a escolha do tratamento foi a presença de altas concentrações de sulfato nos efluentes das lavanderias da região. Tais concentrações podem interferir na descoloração dos corantes têxteis, sendo necessário compreender os efeitos gerados na redução desses corantes sob condições sulfato-redutoras, submetidos a concentração excessiva de sulfato. Além de que um único sistema anaeróbio com zona microaerada é capaz de promover a redução do sulfato a sulfeto e, do sulfeto a enxofre elementar.

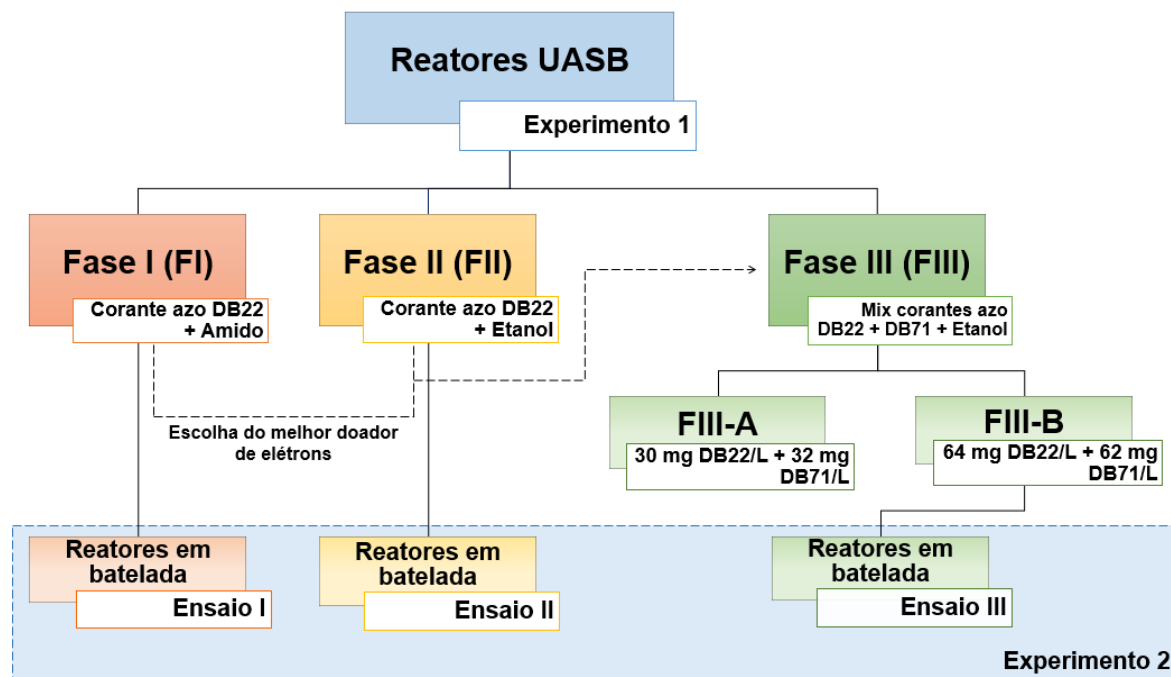
3 MATERIAL E MÉTODOS

Os reatores utilizados na presente pesquisa foram monitorados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), no Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da UFPE, em Recife. O delineamento experimental está descrito a seguir.

3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A presente pesquisa foi desenvolvida por meio da realização de dois experimentos, descritos na Figura 8. O Experimento 1 foi composto por dois reatores UASB, um anaeróbico convencional (R1) e um anaeróbico com zona microaerada (R2), em escala de bancada, operados em três fases. Ao término das fases I e II foi escolhido o melhor doador de elétrons para a Fase III. O Experimento 2 foi composto por reatores em batelada, R1_b (convencional) e R2_b (com microaeração), realizado ao término de cada fase do Experimento 1, submetidos as mesmas condições operacionais, afim de determinar as constantes cinéticas da degradação de corantes azo, DQO e sulfato. A Fase III foi subdividida em duas fases, FIII-A e FIII-B, no qual o ensaio em batelada foi realizado somente ao término da FIII-B.

Figura 8 – Fluxograma da presente pesquisa



Fonte: A autora

3.1.1 Inóculo

O inóculo utilizado foi um lodo anaeróbio floculento (Figura 9) proveniente de reatores de bancada tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), com volume total de 6 L, previamente operado com efluente têxtil sintético como substrato (Amaral, 2015). O lodo foi armazenado em geladeira a 4°C até a inoculação dos reatores do experimento. Para ser utilizado, uma aclimação foi realizada 24 horas antes do início dos experimentos, em uma sala com temperatura a 30°C, com o objetivo de aumentar a atividade dos micro-organismos presentes no lodo.

Figura 9 – Lodo anaeróbio floculento utilizado nos experimentos



Fonte: A autora

O inóculo foi caracterizado por Carvalho (2016) e, em decorrência da operação prévia, já estava adaptado à efluentes têxteis. Boa diversidade bacteriana foi detectada no inóculo, com predominância dos filos *Proteobacteria* (Abundância relativa – AR entre 13,17 e 44,21%), *Firmicutes* (AR 7,12 - 41,94%), *Bacteroidetes* (AR 13,05 – 26,17%) e *Chloroflexi* (AR 2,51 – 4,77%). Bactéria redutoras de sulfato também foram detectadas no inóculo, tendo os gêneros *Desulfobulbus*, *Desulfomicrobium*, *Desulfotomaculum* e *Desulfovibrio* sido os mais abundantes, dentre as BRS.

Antes da inoculação foi realizada a análise para determinação de sólidos tendo sido obtidos teores de 50 g SSV/L no lodo que foi inoculado em R1 e 45 g SSV/L no lodo inoculado em R2. Os valores de SSV se diferem, pois, os lodos são provenientes de cada reator, R1 e R2, do experimento de Amaral (2015).

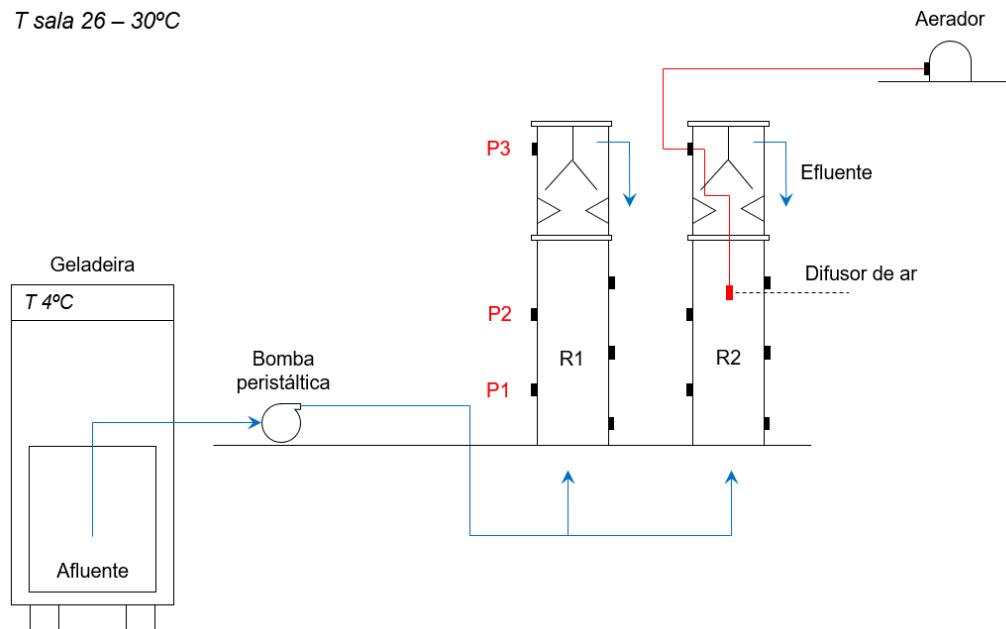
3.1.2 Experimento 1 – Reatores UASB

3.1.2.1 Configuração dos reatores e procedimento operacional

No experimento 1 foram utilizados dois reatores do tipo UASB, geometricamente iguais, (diâmetro de 11 cm e altura de 60 cm), confeccionados em acrílico com 6 L de volume total e 5 L de volume útil. As válvulas escolhidas para coleta de amostras foram colocadas a 6 e 18 cm a partir do fundo dos reatores (Figura 10).

A diferença entre as configurações dos dois reatores se dá pelo fato de que o reator 1 (R1) foi utilizado como reator controle, com configuração convencional de reator UASB. O reator 2 (R2) possui zona microaerada, no qual foi utilizado um sistema de ar difuso (bomba de aquário como aerador, pedra porosa como difusor de ar e válvula de controle) posicionado após a manta de lodo (25 cm a partir do fundo). O oxigênio dissolvido em R2 foi mantido entre 0,20 e 0,35 mg de OD/L, medido com oxímetro *Hach*, modelo *sc200*.

Figura 10 – Esquema ilustrativo dos sistemas de tratamento biológico utilizados experimento 1: P1, P2 e P3 – pontos de coleta de amostras

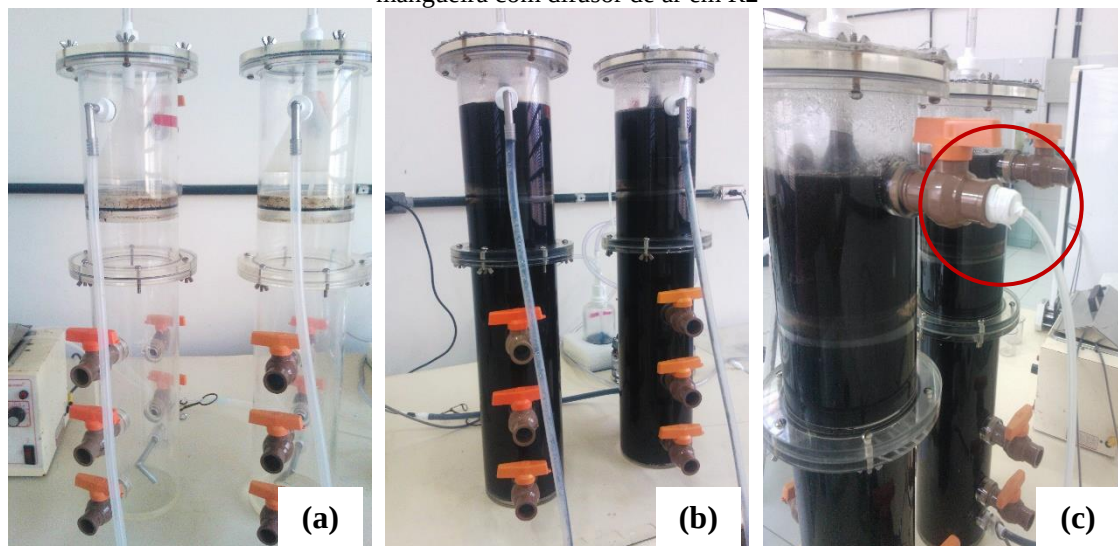


Fonte: A autora

O efluente sintético foi armazenado em geladeira (4°C) sob agitação constante e bombeado para os dois reatores, usando uma bomba peristáltica (*Masterflex®*, modelo L/S). Os reatores foram mantidos em sala naturalmente climatizada com temperatura que variava de 26 a 30°C.

A Figura 11 apresenta fotografias dos reatores vazios, antes de iniciar o experimento e após o enchimento total, além do ponto de introdução de ar em R2.

Figura 11 – Fotografias dos reatores vazios (a) e após o enchimento (b). Em (c) o ponto de introdução da mangueira com difusor de ar em R2



Fonte: A autora

3.1.2.2 Monitoramento dos reatores

Os parâmetros foram analisados de acordo com o *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), com exceção dos testes de toxicidade, que foram realizados de acordo com a NBR 15411-1/2006, e das aminas aromáticas, que foram qualitativamente analisadas conforme recomendado por Pinheiro, Touraud e Thomas (2004).

Os reatores foram monitorados por meio da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 3, que também contém a frequência, os métodos e equipamentos, quando utilizados.

Tabela 3 – Parâmetros, métodos, equipamentos e frequências de monitoramento do experimento 1

Parâmetro	Método	Equipamento	Frequência
Vazão	Volume de efluente por tempo	-	2x/semana
pH	Potenciométrico	Multiparâmetro <i>Hach HQ40d multi</i>	
ORP (mV)			
Salinidade			
Cor (mg corante/L)	Colorimétrico	Espectrofotômetro <i>Hitachi – Modelo U-2910</i>	3x/semana
DQO (mg O ₂ /L)	Colorimétrico	Digestor <i>Merck, Spectroquant® TR 420</i> Espectrofotômetro <i>Hach DR/2010</i>	
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Medidor de pH <i>MS Tecnopon® mPA2010</i>	
AGV (mg HAc/L)			
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	Gravimétrico	Estufa <i>Fanem 375 Se</i>	
Sulfeto (mg S ²⁻ /L)	Iodométrico	-	
Aminas aromáticas (varredura)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro <i>Hitachi – Modelo U-2910</i>	Final das fases I e II
Toxicidade	Ecotoxicidade (<i>Vibrio fischeri</i>)	-	

Fonte: A autora

3.1.2.3 Características das fases operacionais

A Tabela 4 apresenta as características do efluente sintético para cada fase operacional do presente estudo.

Tabela 4 – Características das fases operacionais do presente estudo

Componentes do efluente têxtil sintético	FASES OPERACIONAIS		
	Fase I (FI)	Fase II (FII)	Fase III (FIII)
Corante DB22 (mg DB22/L)	61±3,4	63±1,5	30±1,6 64±1,6
Corante DB71 (mg DB71/L)	Não	Não	32±0,1 62±3,7
Amido	Sim	Não	Não
Etanol	Não	Sim	Sim
DQO total (mg O ₂ /L)	1552±60	1480±42	1474±33
Salinidade	2,85±0,17	3,03±0,09	2,96±0,1
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	515±93	511±3,3	513±6
Nutrientes	Sim	Sim	Sim

Fonte: A autora

Os reatores UASB foram operados com TDH de 24 h em três fases operacionais - FI, FII e FIII (FIII-A e FIII-B). As fases foram operadas por 140, 51, e 45 dias (21 dias em FIII-A e 24 dias em FIII-B), respectivamente, em FI, FII e FIII.

Na Fase I (FI), os reatores foram alimentados com efluente têxtil sintético composto por solução de nutrientes (macro e micronutrientes); NaCl como fonte externa de salinidade; Na₂SO₄ como fonte externa de sulfato; amido como doador de elétrons e; o corante tetra-azo DB22. O corante DB22 apresentou DQO de 197 mg O₂/L, assim, em todas as fases, a DQO afluente foi composta pela DQO dos corantes e DQO do doador de elétrons. Na Fase II (FII), as condições operacionais permaneceram as mesmas de FI, sendo utilizado o etanol como doador de elétrons no lugar do amido, com valor aproximado de DQO afluente.

Na Fase III (FIII), o etanol foi mantido como doador de elétrons. Além do corante DB22 foi adicionado o corante triazo *Direct Blue 71* (DB71). Essa fase foi subdividida em duas: FIII-A e FIII-B. Em FIII-A foram utilizadas concentrações de 30±1,6 e 32±0,13 mg corantes/L, respectivamente, de DB22 e DB71, e em FIII-B, a concentração foi mantida em 64±1,6 e 62±3,7 mg corantes/L. A DQO apresentada pelo corante DB71 foi de 204 mg O₂/L.

3.1.2.4 Perfis espaciais

Após o termino das fases I, II e III foram realizados perfis espaciais, para análise dos parâmetros de cor, aminas aromáticas, DQO, sulfato, sulfeto, OD e ORP. Foram coletadas amostras do afluente e dos pontos P1, P2 e P3, como mostra a Figura 10.

3.1.2.5 Ensaio de toxicidade aguda

Os ensaios de toxicidade aguda do afluente e efluentes foram realizados de acordo com a NBR 15411-1/2006, utilizando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* como organismo indicador, através do método *Microtox*®. A análise foi realizada pela empresa *Mérieux NutriSciences* (Brasil), seguindo o procedimento descrito em CETESB (2001). O método vem sendo amplamente aplicado no monitoramento de substâncias tóxicas ambientais em muitos países, devido à elevada sensibilidade das bactérias utilizadas a esses compostos, mesmo em baixas concentrações (CETESB, 1987).

Vibrio fischeri é uma bactéria marinha gram-negativa, bioluminescente que vive no intestino e em órgãos luminosos de lulas (*Euprymna scolopes*), peixes e outros animais marinhos. O tempo de incubação do ensaio no presente estudo foi de 15 minutos. O teste

consiste em mensurar a inibição da emissão de luz pelas bactérias, com resultados expressos por: C_{E20} , C_{E50} e FT, onde:

- a) C_{E20} é a concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência;
- b) C_{E50} é a concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência; e
- c) FT é a diluição mínima da amostra em que não se observou inibição quantificável da luminescência.

A C_{E50} ainda pode ser transformada em UT (unidade toxicológica), que é a razão entre o decréscimo na quantidade de luz emitida pelo organismo teste e a quantidade de luz remanescente durante a exposição. A perda dessa luminescência significa que a presença de substâncias tóxicas na amostra interferiu negativamente no sistema enzimático do micro-organismo. Além disso, dependendo dos contaminantes, outras estruturas da célula bacteriana são afetadas, principalmente estruturas de membrana, no caso de exposição a surfactantes, por exemplo (ROMANELLI, 2004).

3.1.2.6 Análise estatística

Para comparar as médias de eficiência de remoção dos parâmetros analisados nos reatores R1 e R2 durante todas as fases operacionais (FI, FII e FIII) foi utilizado o test t de *Student*, no qual foi considerada a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) para a similaridade entre as eficiências de remoções e a hipótese alternativa ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$), onde a hipótese H_0 é rejeitada, com intervalo de confiança de 95%, refletindo um nível de significância de 0,05.

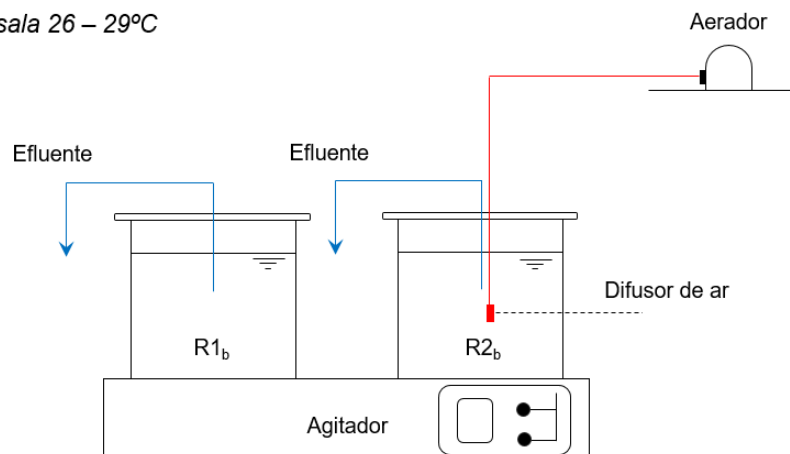
3.1.3 Experimento 2 – Reatores em batelada

3.1.3.1 Configuração dos reatores e procedimento operacional

Ao término das fases I, II e III-B foram realizados testes em batelada para obter o comportamento temporal de degradação do efluente têxtil sintético. Todo o lodo de R1 e R2 foi transferido individualmente para reatores em batelada ($R1_b$ e $R2_b$) para proceder o teste. O aparato experimental foi constituído por dois reatores de acrílico idênticos (diâmetro de 19 cm e altura de 20 cm), com 6 L de volume total e 5 L de volume útil, operados em batelada (Figura 12). A agitação dos reatores foi fixada em 60 rpm e o tempo de reação foi de 24 horas.

Figura 12 – Esquema ilustrativo dos reatores em batelada utilizados no experimento 2

$T \text{ sala } 26 - 29^{\circ}\text{C}$



Fonte: A autora

O reator 1 em batelada (R1_b) foi utilizado como reator controle e operou durante todo tempo de reação, de 24 horas, em condições anaeróbias. O reator 2 em batelada (R2_b) teve um estágio anaeróbio (0 – 12 h), seguido de um estágio microaerado (12 – 24 h), que objetivou avaliar a redução dos corantes azo em condição anaeróbia, seguida da remoção das aminas aromáticas em condição microaeróbia. O oxigênio dissolvido foi mantido entre 0,21 e 0,30 mg de OD/L nos testes em batelada, realizados ao final das três fases operacionais. O difusor de ar foi posicionado 11 cm a partir do fundo de R2_b.

Figura 13 – Fotografia dos reatores e agitador (*shaker*) utilizados no experimento 2



Foto: A autora

As amostras foram coletadas a cada 1 hora para análise das concentrações de corantes, DQO e análise qualitativa de aminas aromáticas; a cada 2 horas para concentrações de sulfato, sulfetos e oxigênio dissolvido e; a cada 3 horas para análises de potencial redox e pH. Os experimentos tiveram duração de 24 horas em todas as fases.

3.1.3.2 Monitoramento dos reatores

Os parâmetros foram analisados de acordo com o *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), com exceção da análise de aminas aromáticas, que foram qualitativamente analisadas conforme recomendado por Pinheiro, Touraud e Thomas (2004).

Os parâmetros de monitoramento estão apresentados na Tabela 5, assim como a frequência, os métodos e equipamentos, quando utilizados.

Tabela 5 – Parâmetros, métodos, equipamentos e frequências de monitoramento do experimento 2

Parâmetro	Método	Equipamento	Frequência (24 horas)
ORP (mV)	Potenciométrico	Multiparâmetro <i>Hach HQ40d multi</i>	A cada 2 horas
Sulfato ($mg\ SO_4^{2-}/L$)	Gravimétrico	Estufa <i>Fanem 375 Se</i>	
Sulfeto ($mg\ S^{2-}/L$)	Iodométrico	-	
Cor ($mg\ corante/L$)	Colorimétrico	Espectrofotômetro <i>Hitachi</i> – Modelo <i>U-2910</i>	A cada 1 hora
DQO ($mg\ O_2/L$)	Colorimétrico	Digestor <i>Merck</i> , <i>Spectroquant® TR 420</i> Espectrofotômetro <i>Hach DR/2010</i>	
Aminas aromáticas (varredura)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro <i>Hitachi</i> – Modelo <i>U-2910</i>	

Fonte: A autora

3.1.3.3 Determinação de parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos para reações de ordem zero (k_0) ou de primeira ordem (k_1) foram determinados através dos perfis de concentração de DQO, cor e sulfato, realizados nos reatores R1_b e R2_b, após cada fase do experimento 1. A Equação 7 descreve a velocidade de uma reação (r), na qual m é a ordem da reação, C é a concentração do reagente e t é o tempo (LEVENSPIEL, 2000).

$$r = \frac{dC}{dt} = k \cdot C^m$$

Equação 7 – Equação para determinar a velocidade de uma reação

Quando a reação é de ordem zero, a velocidade da reação independe da concentração do reagente. A Equação 8 descreve a expressão integrada de uma reação de ordem zero, no qual o coeficiente k_0 foi determinado pela declividade da reta de concentração em função do tempo, com dimensão $M.L^{-3}T^{-1}$, C_0 e t_0 são a concentração e tempo iniciais.

$$C = C_0 - k_0(t - t_0)$$

Equação 8 – Equação integrada para reação de ordem zero

Quando a reação é de primeira ordem, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do reagente (Equação 9). O coeficiente de k_1 foi determinado pela declividade da reta $-\ln(C/C_0)$ em função do tempo, com dimensão T^{-1} .

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1(t-t_0)}$$

Equação 9 – Equação integrada para reação de primeira ordem

3.1.4 Efluente têxtil

Para simular um efluente têxtil real, o efluente sintético foi composto pelos corantes azos *Direct Black 22* (DB22) e/ou *Direct Blue 71* (DB71), amido ou etanol, como doadores de elétrons, uma solução de macro e micronutrientes, além de sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de sódio ($NaCl$) e bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), descritos a seguir.

3.1.4.1 Solução estoque de corante

Os corantes foram submetidos ao processo de solubilização antes de serem usados nos experimentos (Figura 14). Esta etapa consiste, primeiramente, em ajustar o pH da solução dos corantes, preparada em água deionizada, para $11 \pm 0,05$ com hidróxido de sódio ($NaOH$) 20%, seguida por 1 hora de aquecimento à $80^\circ C$; após o resfriamento, a solução contendo o corante foi neutralizada a $pH 7 \pm 0,05$ com ácido clorídrico (HCl) (dos SANTOS, 2005). Procedimentos similares de solubilização foram verificados no estudo de Albuquerque, Lopes e Serralheiro (2005), Amorim *et al.* (2013) e Amaral *et al.* (2015). A solução estoque de cada corante foi acondicionada a $4^\circ C$.

Figura 14 – Processo de solubilização dos corantes azo: etapa de aquecimento a 80°C em chapa aquecedora

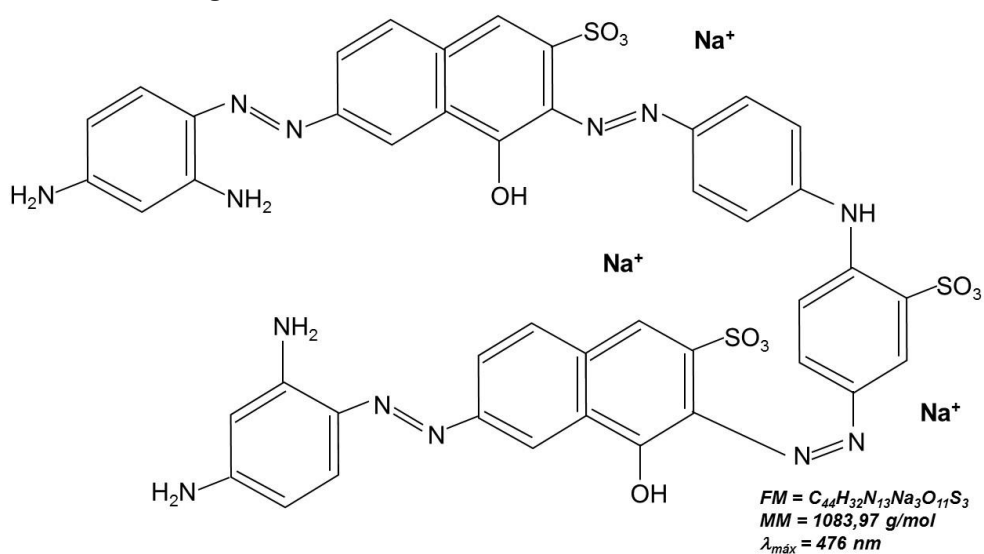


Fonte: A autora

a) Corante Direct Black 22

O corante *Direct Black 22* (C. I. 35435; CAS 6473-13-8) (Figura 15) de qualidade comercial (Exatacor Araquímica Indústria e Comércio de Corantes, Brasil) foi utilizado na presente pesquisa. Os autores Trindade *et al.* (2013), Amorim *et al.* (2013), Amaral *et al.* (2015) e Menezes (2016) também utilizaram esse corante, que possui quatro ligações azo (tetra-azo), duas hidroxilas e três grupos sulfônicos.

Figura 15 – Estrutura molecular do corante azo C.I. DB22



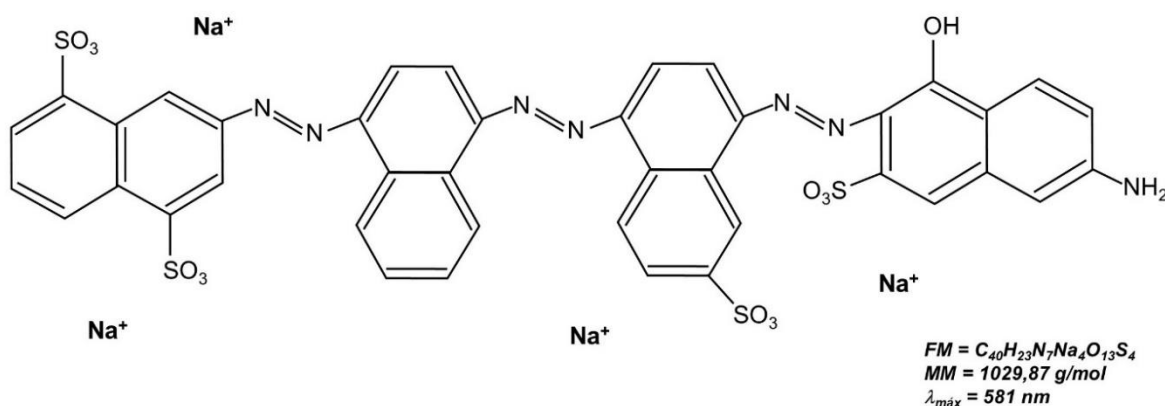
Fonte: A autora

Este corante foi escolhido pelo fato de ser um dos mais aplicados nas lavanderias de jeans da região do Agreste de Pernambuco e por apresentar complexa estrutura química. Por possuir quatro ligações azo, é, frequentemente, indicado como o responsável pela baixa remoção de cor nos sistemas de tratamento físico-químico utilizado pelas indústrias têxteis do pólo de confecções do Agreste pernambucano.

b) Corante Direct Blue 71

O corante *Direct Blue 71* (C. I. 34140; CAS 4399-55-7) (Figura 16) de qualidade comercial (Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc.), assim como o tetra-azo *Direct Black 22* (DB22), é largamente utilizado nas indústrias têxteis. Este corante possui três grupos azo (triazos) ligados a anéis aromáticos, uma hidroxila e quatro grupos sulfonatos. Também é considerado um corante difícil de degradação em decorrência de sua estrutura química.

Figura 16 – Estrutura molecular do corante azo C.I. DB71



Fonte: A autora

3.1.4.2 Solução estoque de nutrientes

Uma solução estoque de micronutrientes (1 litro), foi preparada, armazenada a 4°C e utilizada em quantidade necessária a cada preparo do efluente têxtil sintético. Foi utilizado 1 mL da solução de micronutrientes para cada litro de efluente sintético. Já a solução de macronutrientes era preparada e utilizada no dia do preparo do efluente.

a) Macronutrientes

Os constituintes e concentrações da solução de macronutrientes, juntamente com as concentrações de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl) e solução de micronutrientes, estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição do efluente têxtil sintético em estudo

Constituinte	Concentração
Cloreto de amônio (NH_4Cl)	280 mg/L
Fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4)	252 mg/L
Sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	100 mg/L
Cloreto de cálcio (CaCl_2)	7 mg/L
Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)	1200 mg/L
Sulfato de sódio (Na_2SO_4)	700 mg/L
Cloreto de sódio (NaCl)	1000 mg/L
Solução de micronutrientes	1 mL/L

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

b) Micronutrientes

A composição da solução estoque de micronutrientes e ácido clorídrico (HCl) está descrita na Tabela 7. O HCl é utilizado para melhor solubilização da solução.

Tabela 7 – Composição da solução estoque de micronutrientes e HCl utilizado nos experimentos

Constituinte	Concentração
FeCl_2	1275,6 mg/L
ZnCl_2	50 mg/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	142 mg/L
$\text{Mn} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500 mg/L
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	164 mg L^{-1}
H_3BO_3	50 mg/L
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38 mg/L
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000 mg/L
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90 mg/L
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 mg/L
EDTA	1000 mg/L
HCl	1 mL/L

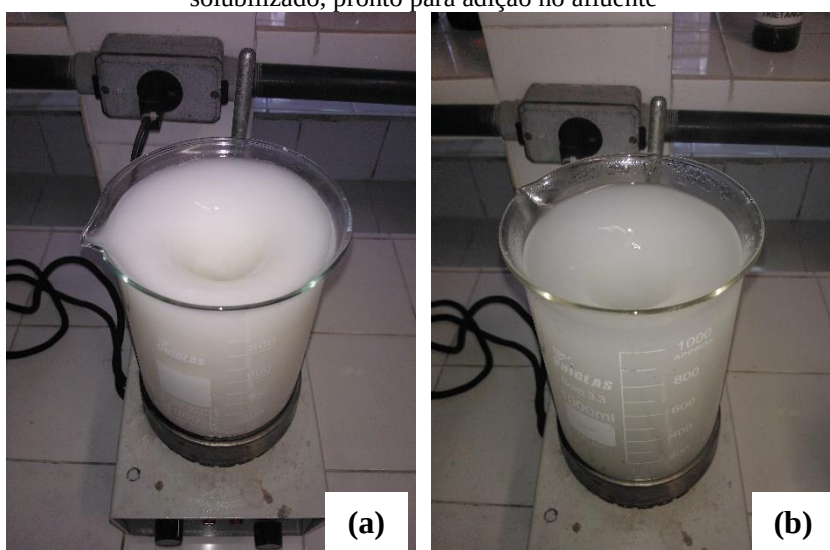
Fonte: Adaptado Florêncio *et al.* (1993)

3.1.4.3 Doadores de elétrons

Na presente pesquisa foram utilizados dois doadores de elétrons: amido e etanol. O amido por ser um composto que contribui na concentração de DQO de efluentes têxteis, tendo em vista que ele é empregado na etapa de engomagem e está presente no efluente resultante da etapa de desengomagem. O etanol como fonte alternativa complementar, uma vez que quando o teor de sulfato é elevado é necessário ajustar a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de efluentes têxteis reais. O etanol tem sido amplamente utilizado como fonte de carbono no tratamento de efluente têxtil (da SILVA, 2016; HU *et al.*, 2015; RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015; AMORIM *et al.*, 2013).

A solução estoque de amido foi preparada com adição de 43 g de amido de milho (*Maizena*®) em 1 litro de água deionizada (DQO de 36100 mg O_2/L), e aquecida ($90^\circ\text{C} - 30$ min) antes da introdução nos reatores para promover a solubilização do composto na fase aquosa (Figura 17). Após adicionada no afluente de 30 litros apresentava DQO de ~ 1200 mg O_2/L . Já para solução estoque de etanol (*Quimis*®) não foi necessário nenhum processo, sendo utilizado 22 mL (grau de pureza 99,5%) para alcançar a mesma concentração de DQO apresentada para o amido. A solução de etanol era acondicionada a 4°C .

Figura 17 – Processo de solubilização do amido ($90^\circ - 30$ min): (a) amido não solubilizado; (b) amido solubilizado, pronto para adição no afluente



Fonte: A autora

3.1.5 Avaliação das aminas aromáticas

As aminas aromáticas foram analisadas qualitativamente, de acordo com Pinheiro, Touraud e Thomas (2004). Dessa forma, foram realizadas varreduras espectrofotométricas do afluente e efluentes dos reatores R1 (UASB convencional) e R2 (UASB com zona microaerada), na faixa de comprimento de onda visível de 200 a 800 nm. Segundo os autores, as aminas aromáticas mostram intensa absorção de luz na faixa de 200 a 350 nm, pois nessa faixa não se observa interferência de contaminantes presentes em águas residuárias têxteis, principalmente os corantes. Diversos estudos (AMORIM *et al.*, 2013; AMARAL *et al.*, 2015; PUNZI *et al.*, 2015) aplicaram esse método com êxito.

Antes da realização das varreduras, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos e diluídas em uma proporção de 1:5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESCOLHA DO DOADOR DE ELÉTRONS

É de grande relevância a escolha da fonte de carbono no tratamento de efluente têxtil contendo corantes azo, visto que, o corante azo funciona como aceptor de elétrons na reação de oxirredução e, por isso, muitos substratos, como o amido, etanol, glicose, lactato, ácidos graxos voláteis, entre outros, foram relatados como doadores de elétrons (RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

Ao término das fases experimentais I e II, foi escolhido o melhor doador de elétrons para dar continuidade ao tratamento biológico da fase III. Para isso foi aplicado o test t de *Student* e levado em consideração as eficiências de remoção de cor, matéria orgânica e sulfato. FI foi operada com o amido e FII com etanol. A Tabela 8 apresenta as eficiências de remoção de cor, DQO e sulfato e a probabilidade de significância da amostra sob a hipótese nula.

Tabela 8 – Eficiências de remoção de cor, DQO e sulfato, em porcentagem, e probabilidade de significância das amostras nas fases operacionais

Parâmetros	FI (Amido como FC)		FII (Etanol como FC)		Valor-p	
	(%) R1	(%) R2	(%) R1	(%) R2	R1	R2
Cor	75±10	73±10	66±5	71±4	0,004	0,35
DQO	81±8	82±9	85±3	88±2	0,06	0,01
Sulfato	70,5±15	43±17	83±8	40±9	0,03	0,6

Fonte: A autora

Os parâmetros acima estão discutidos nos tópicos a seguir.

4.1.1 Remoção de cor

Os reatores 1 e 2 na FI (amido) apresentaram eficiências médias de remoção de *DB22* de 75 e 73%, enquanto que na FII (etanol) as eficiências foram de 66 e 71%, respectivamente. Os valores máximos de eficiência de remoção de *DB22* foram alcançados na FI, com 93 e 88% de remoção, em R1 e R2. De acordo com o teste t de *Student*, houve diferença significativa no comportamento de remoção do corante *DB22* no R1 entre as duas fases ($p < 0,05$), onde $p = 0,004$, porém não houve no R2, onde $p = 0,35$ ($p > 0,05$). Entre eles não houve diferença

significativa em FI, onde $p = 0,6$, e em FII com $p = 0,01$, apresentando diferença significativa entre os dois sistemas de tratamentos, favorecendo o R2 nessa fase.

Amorim *et al.* (2013) avaliaram a interferência de diferentes doadores de elétrons (etanol e sacarose) e mediadores redox (riboflavina e lawsone) na remoção anaeróbia do corante *Direct Black 22*, e obtiveram os melhores resultados na presença de etanol como doador de elétrons, com ou sem mediadores redox, quando eficiência de remoção de cor e DQO de 83% e 69% foram atingidas, respectivamente.

Trindade *et al.* (2013) avaliaram o efeito de doadores de elétrons (amido, sacarose e etanol) na remoção anaeróbia do corante *DB22*, e observaram que para todos os doadores de elétrons as eficiências de remoção do corante foram similares, porém a taxa de remoção foi maior na presença do amido e de sacarose, como doadores de elétrons, do que na presença de etanol. Esses resultados indicam, assim como os obtidos no presente trabalho, que o comportamento para doadores de elétrons comumente utilizados (amido, etanol, sacarose) é semelhante para eficiência de remoção de cor, podendo a seleção do doador de elétrons estar baseada em outros fatores como, disponibilidade, custo e eficiência de remoção de matéria orgânica.

4.1.2 Remoção de DQO

Em relação a DQO, não houve diferença significativa entre os dois reatores na FI, onde $p = 0,7$, porém o R2 foi favorecido na FII, apresentando diferença significativa entre os dois sistemas de tratamento ($p = 0,005$). Em relação as duas fases, apenas houve diferença entre R2 com $p = 0,01$, apresentando eficiência média de remoção de 88% na FII e 82% na FI. R1 em FII apresentou eficiência média de remoção ligeiramente maior do que na FI, com 85%, contra 81% na FI, embora essas diferenças não tenham sido significativas, segundo o teste estatístico aplicado.

Dessa forma, ambos reatores apresentaram comportamento distintos para os dois doadores de elétrons testados, indicando que o etanol (FII) favoreceu, principalmente, a zona microaerada de R2, apresentando relevância na contribuição na remoção de DQO.

4.1.3 Remoção de sulfato

Para o sulfato, não houve diferença significativa no R2 entre as duas fases ($p = 0,6$), porém, o R1 apresentou comportamento diferente ($p = 0,03$), com melhores resultados quando

etanol foi o doador de elétrons (FII), sendo as eficiências média e máxima de remoção de sulfato iguais a 83 e 88%, respectivamente, para R1 na FII.

4.1.4 Conclusões da escolha do doador de elétrons

Apesar do amido e etanol terem apresentado resultados de comportamento similares para remoção de cor em R2, o uso de etanol resultou em melhor desempenho na remoção de DQO em ambos reatores, e melhor eficiência de remoção de sulfato em R1 (reator anaeróbio). O comportamento de remoção de sulfato em R2 não foi fator decisivo na escolha, uma vez que esse reator é microaerado, com parte do sulfato convertido a sulfeto na zona anaeróbia, sendo reconvertido a sulfato na zona microaerada, tornando o processo como parte do ciclo “fútil” do enxofre. Dessa forma, a terceira fase (FIII) teve como doador de elétrons o etanol. Além disso, o etanol é um substrato mais simples que o amido e com maior solubilização na água quando utilizado na composição do efluente sintético.

4.2 EXPERIMENTO 1 – REATORES UASB

4.2.1 Monitoramento dos reatores

Os reatores foram monitorados por 140, 51 e 45 dias em FI, FII e FIII, respectivamente. Os valores médios dos parâmetros de monitoramento estão apresentados na Tabela 9. O afluente apresentou variação de pH de 7 a 8,3 (FI), 7,1 a 8 (FII) e 7,3 a 8,1 (FIII), que deve estar relacionada ao tempo em que o efluente sintético permaneceu na geladeira (3 a 5 dias) para alimentação dos reatores. Tanto o afluente como os efluentes de R1 e R2, em todas as fases, apresentaram um pH próximo da neutralidade, sendo, portanto adequado ao tratamento por processo anaeróbio (SARATALE *et al.*, 2011).

A alcalinidade a bicarbonato, em todas as fases experimentais em R1 e R2, indicou autossuficiência dos sistemas na produção de alcalinidade, sendo tal produção em R2 na FIII um pouco inferior ao afluente e à R1. Na FII, o R2 apresentou valor médio de alcalinidade semelhante ao afluente. Além disso, os valores médios de alcalinidade a bicarbonato – alcalinidade parcial - estiveram acima do valor recomendado para processos anaeróbios ($> 300 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ – METCALF; EDDY, 2003), durante todo o período operacional.

O aumento de alcalinidade parcial do afluente para o efluente, que é bem mais acentuado em R1, deve estar associado a produção de aminas aromáticas, uma vez que aminas são bases

de Lewis que possuem pares de elétrons não ligantes nos átomos de nitrogênio e enxofre (da SILVA, 2016). Essa hipótese é sustentada também pelo fato de que a produção de alcalinidade a bicarbonato foi menor no R2, principalmente em FII e FIII, quando a comunidade microbiana degradadora de aminas aromáticas estava mais bem adaptada e a sua remoção foi maior do que na FI. Além disso, no afluente de FI e FII os valores de alcalinidade foram próximos entre essas fases, enquanto houve aumento da alcalinidade no afluente de FIII, que está associado à adição de maior concentração de corante que foi feita na FIII.

A relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (relação AI/AP) calculada para os efluentes de R1 e R2, demonstrou-se coerente em relação ao valor ideal teórico de 0,3, tomando em consideração o período completo dos experimentos, com valores médios de 0,26 e 0,36 na FI, 0,38 e 0,32 na FII e 0,28 e 0,34 na FIII, respectivamente, em R1 e R2.

O potencial de oxirredução (ORP) apresentou condições anaeróbias em todas as fases, inclusive no afluente. No R1, apesar de apresentar potencial redutivo mais compatível para a metanogênese (-350 a -600 mV) do que para redução de sulfato (-220 mV), em ambas as fases foram obtidos resultados satisfatórios de remoção de sulfato, com eficiências médias iguais a 70,5 83, 73 e 85%, respectivamente, em FI, FII, FIII-A e FIII-B. Apesar de R2 na FI ter apresentado valor médio de OPR (-288 mV) mais negativo do que as demais fases (-197 e -180 mV), isso não interferiu na estabilidade operacional do sistema.

O oxigênio dissolvido (OD) no R2 permaneceu abaixo de 0,4 mg/L em todas as fases. A salinidade ficou entre 2,8 e 3,0 no afluente dos reatores.

Tabela 9 – Valores médios dos parâmetros de monitoramento do afluente e reatores em todas as fases operacionais

	FI			FII			FIII		
Parâmetros	A	R1	R2	A	R1	R2	A	R1	R2
pH	7 – 8,3	7 – 8,3	7 – 8,1	7,1 - 8	7,3 – 7,7	7,5 – 8,1	7,3 – 8,1	7,3 – 8,4	7,5 – 8,5
ORP (mV)	-419±46	-368±25	-288±33	-402±16	-392±5	-197±5	-397±16	-393±7	-180±7
Salinidade	2,8±0,2	2,7±01	2,6±0,1	3±0,09	2,9±0,04	2,9±0,05	3±0,1	2,9±0,04	2,8±0,08
OD (mg/L)	0	0	0,25±0,03	0	0	0,26±0,05	0	0	0,3±0,04
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ /L)	457±148	772±137	634±125	419±109	535±136	440±144	594±30	788±8	561±93
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	645±149	960±132	839±123	589±77	740±104	582±120	824±98	1011±45	754±130

Fonte: A autora

4.2.1 Remoção de cor

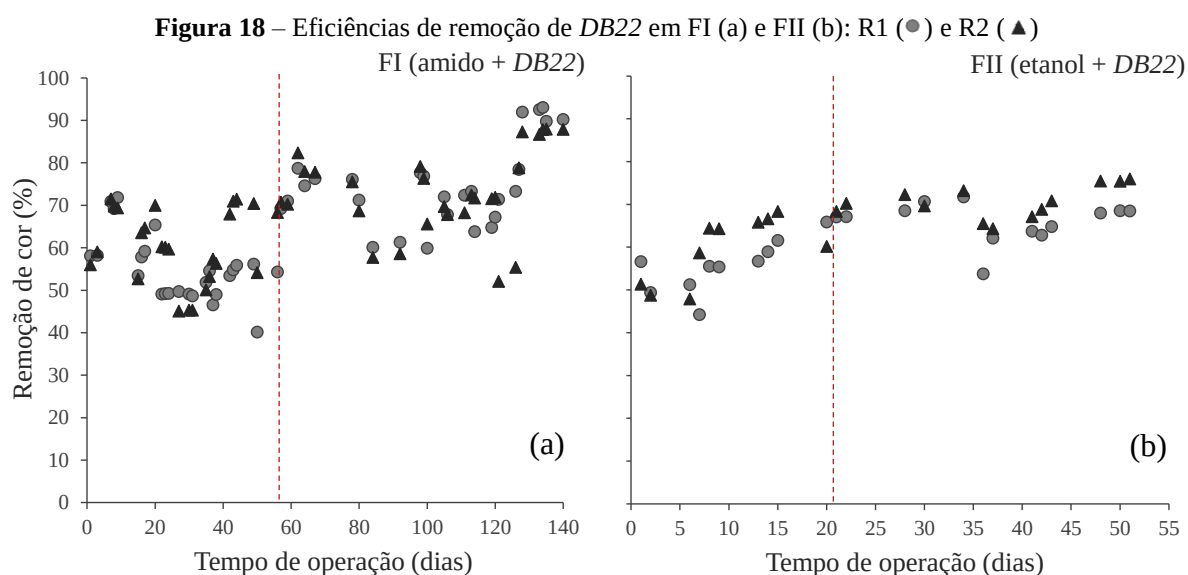
A Tabela 10 apresenta os valores médios de cor no afluente e efluentes de R1 e R2 nas fases I e II, e a Tabela 11 das fases III-A e III-B, após a estabilidade dos sistemas em estudo, bem como as eficiências médias de remoção de cor em R1 e R2.

Tabela 10 – Valores médios de cor do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FI e FII

Cor	FI (DB22)		FII (DB22)	
	R1	R2	R1	R2
Afluente (mg/L)	60±2,7		63±1,4	
Efluente (mg/L)	15±5,8	16±6	21±3,1	18±2,5
Eficiência de Remoção (%)	75±9,8	73±10	66±4,7	71±3,8

Fonte: A autora

O desempenho de remoção de cor foi semelhante entre R2 nas fases I e II, não apresentando diferenças significativas entre eles, apenas no R1 (Tabela 8). A zona microaerada não favoreceu a remoção de DB22 na FI, com eficiências médias de 75 e 73% (Figura 18a), porém favoreceu na FII, com eficiências médias de 66 e 71%, em R1 e R2, respectivamente (Figura 18b).



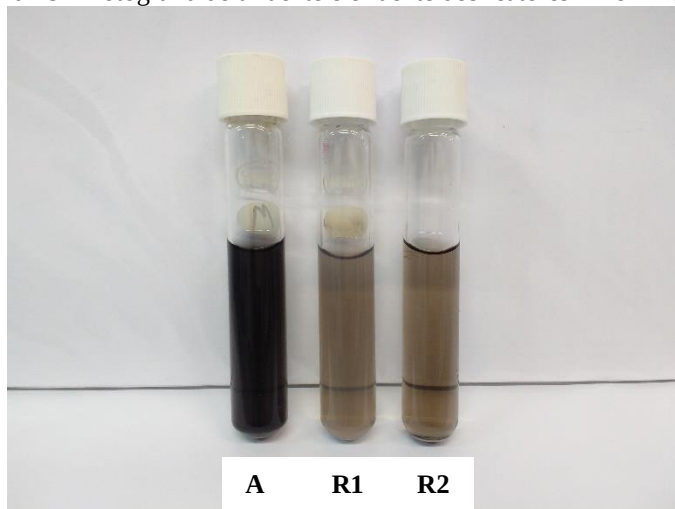
Fonte: A autora

Franciscon *et al.* (2009) avaliaram a remoção de 4 corantes azo (*Amarelo Reativo 107*, *Reactive Black 5*, *Reactive Red 198*, *Direct Blue 71*) sob condições microaerófilas. O efluente têxtil era composto por 0,1 g/L de NaCl, 100 mg/L de corante, 3 g/L de glicose e 1 g/L de

piruvato (doadores de elétrons). Os autores obtiveram eficiências de remoção de cor de 94 a 100% com TDH de 72 a 168 h, utilizando cultura pura de *Klebsiella sp* (bactéria facultativa), do presente trabalho em que TDH de 24 h e cultura mista anaeróbia e microaerofílica foram utilizadas.

A Figura 19 ilustra a aparência visual do efluente têxtil sintético (afluente) e do efluente de R1 e R2 na Fase II. De fato, visualmente, percebe-se redução da cor preta do efluente têxtil sintético e aparência visual semelhante entre os efluentes gerados por R1 e R2.

Figura 19 – Fotografia do afluente e efluente dos reatores R1 e R2 em FII



Fonte: A autora

A Tabela 11 apresenta os valores médios de cor do afluente e efluentes, bem como as eficiências de R1 e R2 na FIII.

Tabela 11 – Valores médios de cor do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FIII

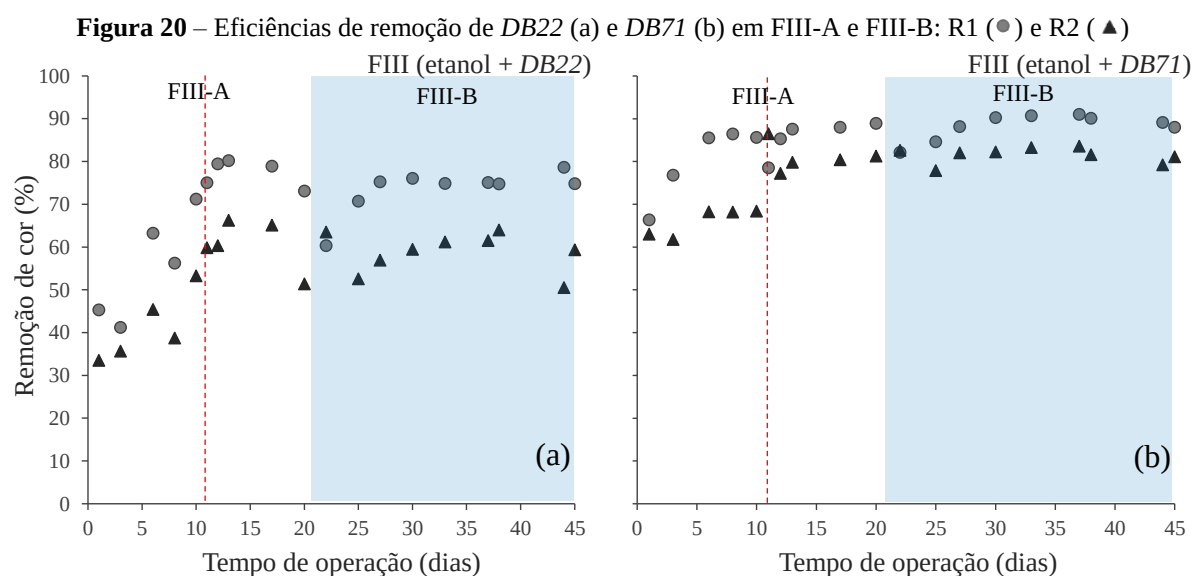
Cor	FIII – A (DB22)		FIII – B (DB22)		FIII – A (DB71)		FIII – B (DB71)	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Afluente (mg/L)	30±1,6		64±1,6		32±0,1		62±3,7	
Efluente (mg/L)	7±1	12±1,8	17±3,5	26±3,4	5±1,3	6±1,1	7±1,9	12±1,6
Ef. Remoção (%)	77±9,8	61±10	73±5,3	59±4,7	86±4,2	81±3,4	88±3	81,5±1,9

Fonte: A autora

Na FIII foi utilizada uma mistura de dois tipos de corantes azo, *Direct Black 22* (tetra-azo) e *Direct Blue 71* (triazó). Inicialmente foi adotado valores de cor do afluente de 30 mg de DB22/L e 32 mg de DB71/L em operação que durou 21 dias, e no dia 11 se observou valor

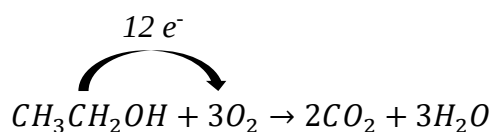
constante de eficiência de remoção destes corantes (FIII-A), com eficiências de *DB22* e *DB71* de 77 e 86% no R1, e 61% e 81% no R2, respectivamente.

Com a finalidade de verificar a capacidade de remoção com maior concentração de corantes, na presença de suficiente fonte de carbono, a partir do 22º dia de operação da FIII, as concentrações de corantes foram praticamente dobradas, passando para 64 mg de *DB22*/L e 62 mg de *DB71*/L, com operação por mais 24 dias (FIII-B), com eficiências de remoção de *DB22* e *DB71* de 73 e 88% no R1, e 59% e 81,5% no R2, respectivamente (Figura 20).



Fonte: A autora

Apesar da concentração de matéria orgânica ter permanecido a mesma e a concentração de corantes ter sido duplicada, a quantidade de DQO era suficiente para a remoção dos corantes (Figura 20). Na oxidação completa do etanol, cada 1 mol de etanol (46 g) fornece até 12 mols de elétrons para 3 mols de oxigênio (96 g), assim a relação teórica é de 2,09 g de O_2 para cada 1 g de etanol. A Equação 10 apresenta a oxidação completa do etanol por via aeróbia. Teoricamente, na descoloração do corante tetra-azo *DB22*, são necessários 16 mols de elétrons (128 g de O_2) para 4 mols de ligações azo (1 mol de *DB22*, 1083,97 g), ou seja, 0,12 g de O_2 (DQO) para cada 1 g de *DB22*.



Equação 10 – Oxidação completa do etanol por via aeróbia

Já para o corante triazo *DB71* são necessários 12 mols de elétrons (96 g) para que 3 mols de ligações azo (1 mol de *DB71*, 1029,87 g) sejam reduzidos por completo (0,09 g de O_2 para 1 g de *DB71*). Dessa forma, a DQO adicionada ao afluente, em torno de 1,2 g O_2/L (sem a DQO dos corantes) frente a DQO requerida para redução de ambos os corantes (0,013 g O_2/L) era suficiente para promover a redução dos corantes em estudo. Dessa forma, tendo a DQO quase que totalmente consumida em todas as fases, provavelmente a metanogênese deve ter ocorrido.

Mesmo com o aumento da concentração de corantes em FIII, a eficiência de remoção de cor não foi prejudicada, porém a adição do corante *DB71* afetou negativamente a eficiência de remoção do corante *DB22* no R2, comparado com as fases I (73%) e II (71%), apresentando eficiência média de 61 e 59% em FIII-A e FIII-B, respectivamente.

O corante triazo *DB71* é uma molécula menos estável do que a molécula do tetra-azo *DB22*, o que deve ter facilitado o acesso dos micro-organismos redutores de corante, sendo este removido preferencialmente. Hu (2001) indica que a taxa de remoção de corantes é maior quanto menor é o número de ligações azo, também justificando a maior eficiência de remoção do corante *DB71* (3 ligações azo) em comparação com a remoção do corante *DB22* (4 ligações azo).

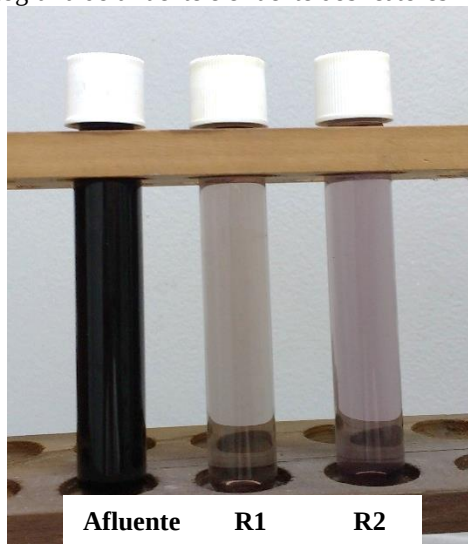
As eficiências médias de remoção do corante *DB71* no R2 foram de 81 e 81,5%, em FIII-A e FIII-B, respectivamente, superior à remoção de *DB22*. Apesar disso, a microaeração não favoreceu a remoção de corantes, não sendo relatado diferença significativa entre R1 e R2 na FIII-A ($p > 0,05$). As eficiências de remoção maiores foram obtidas em R1, com 77 ($p = 4,8 \cdot 10^{-4}$) e 73% ($p = 1,2 \cdot 10^{-5}$) para *DB22*, e 86 ($p = 0,09$) e 88% ($p = 3,3 \cdot 10^{-5}$) para *DB71*, em FIII-A e FIII-B, respectivamente. A razão para esta diferença será discutida mais adiante, no item 4.2.1.2, quando da apresentação dos resultados do perfil espacial, que elucida esse comportamento.

Ambos os corantes azos utilizados na pesquisa apresentam grupos sulfonatos (ou sulfônicos) e, apesar de serem estruturas que raramente ocorrem na natureza, tornando-os tóxicos e resistentes a biodegradação, as populações de micro-organismos presentes na biomassa já estão mais adaptadas a corantes que possuem essas estruturas, uma vez que a biomassa estava previamente adaptada ao corante *DB22*, em operação prévia (CARVALHO, 2016). Dessa forma, os 4 grupos sulfônicos presentes no corante *DB71* não prejudicaram a remoção do mesmo.

A Figura 21 ilustra a aparência visual do efluente têxtil sintético (afluente) e do efluente de R1 e R2 na FIII-B, onde se observa que o efluente de R1 é mais claro, quando comparado com a aparência visual de R1 na FII (Figura 20), refletindo a maior eficiência de remoção de

cor obtida em FIII, mesmo que o R2 tenha obtido eficiência menor de remoção de *DB22* em FIII-B (59%), levando em consideração a eficiência de remoção de *DB71* e maior concentração de corantes utilizada. Visualmente, observa-se ainda, na fotografia ilustrativa de FIII-B (Figura 21), que o efluente de R2 apresenta coloração ligeiramente diferente da cor de R1, com tendência ao vermelho.

Figura 21 – Fotografia do afluente e efluente dos reatores R1 e R2 em FIII-B

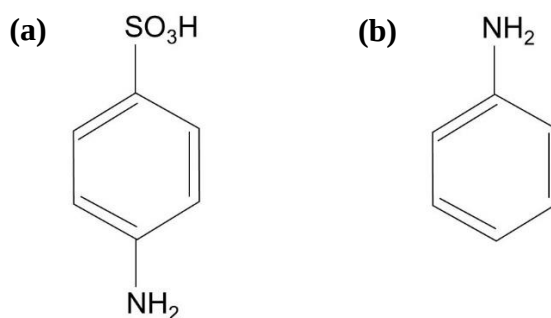


Fonte: A autora

4.2.1.1 Aminas aromáticas

As aminas aromáticas absorvem luz na faixa de comprimento de onda entre 200 e 350 nm, de acordo com Pinheiro, Touraud e Thomas (2004). A Figura 22 apresenta as estruturas moleculares do ácido sulfanílico e da anilina, que são algumas das prováveis aminas aromáticas formadas a partir da degradação anaeróbia dos corantes azo utilizados no presente estudo.

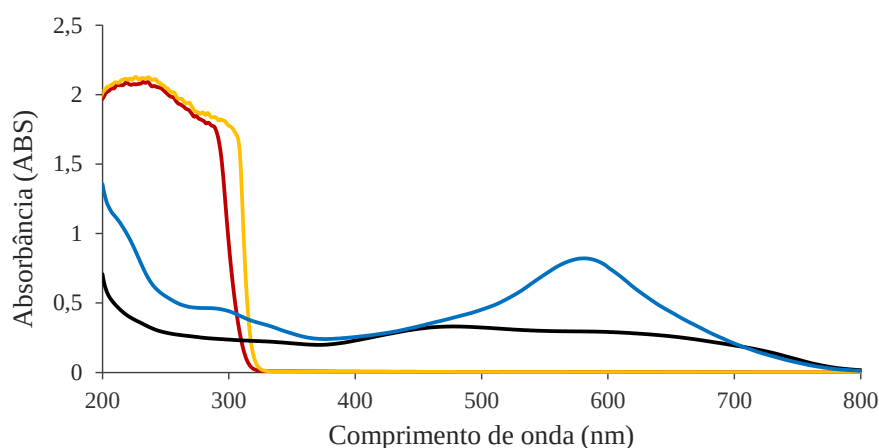
Figura 22 – Estrutura molecular do ácido sulfanílico (a) e anilina (b)



Fonte: A autora

A Figura 23 apresenta as varreduras espectrofotométricas UV-Vis do ácido sulfanílico e da anilina, bem como dos corantes tetra-azo *DB22* e triazo *DB71*. Através da mesma é possível verificar a presença do pico de absorbância no comprimento de onda das aminas aromáticas no ácido sulfanílico e na anilina, sugerido por Pinheiro, Touraud e Thomas (2004), e ausência desse pico nos corantes azo utilizados no presente estudo.

Figura 23 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do ácido sulfanílico (—), anilina (—), corante tetra-azo *DB22* (—) e corante triazo *DB71* (—)

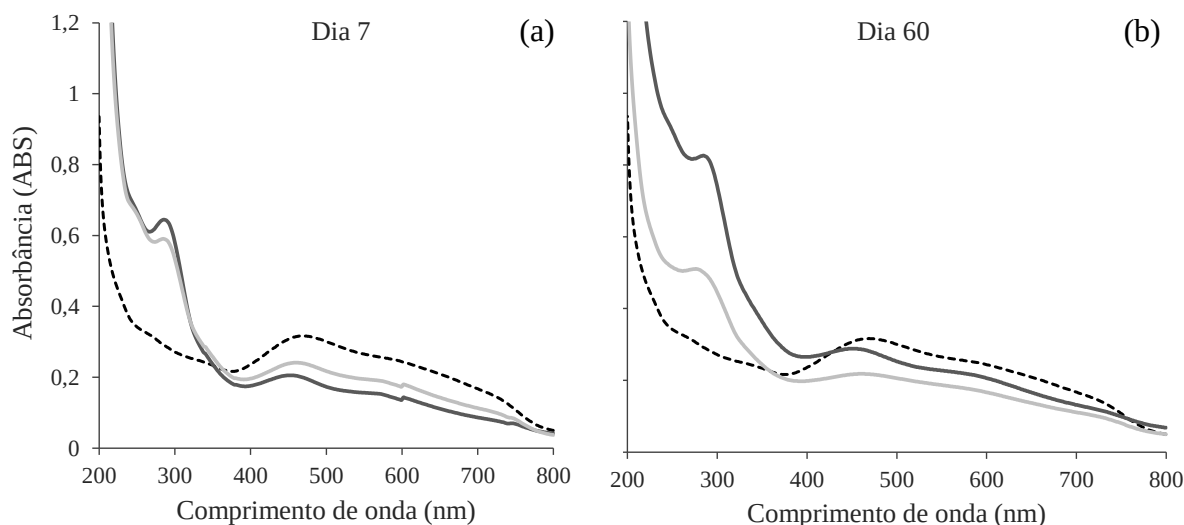


Fonte: A autora

As aminas aromáticas foram detectadas em ambos os reatores a partir do 7º dia de operação de FI (Figura 24a). Analisando a Figura 24a é possível observar a redução do pico de absorbância do corante tetra-azo *DB22* (476 nm), indicando remoção parcial desse corante já no dia 7, que ocorreu com produção de aminas aromáticas, indicada pelo aumento na absorção de luz na faixa de comprimento de onda entre 200 e 350 nm. Percebe-se ainda que no dia 7 de operação tais aminas ainda acumulavam em R2 (sem abatimento substancial do pico entre 200-350 nm).

A partir do 60º dia de operação (Figura 24b) se observou redução mais substancial do pico de absorção de luz na faixa das aminas aromáticas, refletindo o estabelecimento da comunidade microbiana aeróbia, responsável pela degradação de tais aminas.

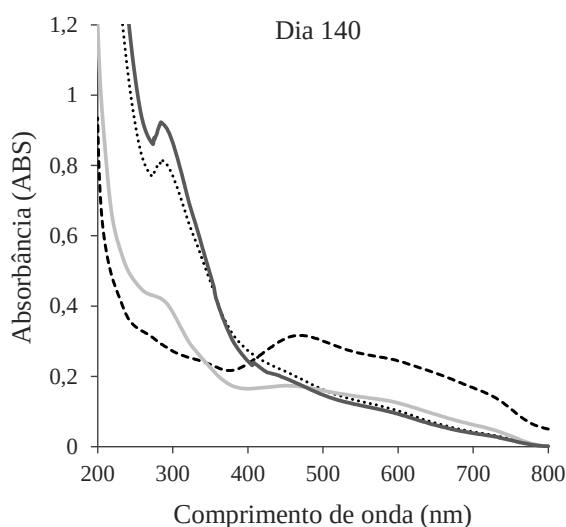
Figura 24 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—) e R2 (—) em FI nos dias 7 (a) e 60 (b) de operação



Fonte: A autora

A Figura 25 apresenta a varredura de luz (UV-VIS) obtida para o perfil espacial dos reatores R1 e R2, realizada no 140º dia de operação (final de FI). Percebe-se claramente que ocorre a produção de aminas no R1 (acumulação) e na zona anaeróbia de R2. As aminas formadas no R2 (linha pontilhada) são bem removidas na zona microaerada deste reator (linha cinza claro, contínua). O ponto de coleta da zona anaeróbia estava localizado a 18 cm a partir do fundo do reator, enquanto que o difusor de ar estava posicionado a 25 cm do fundo.

Figura 25 – Varredura espectrofotométrica UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) em FI no dia 140 de operação



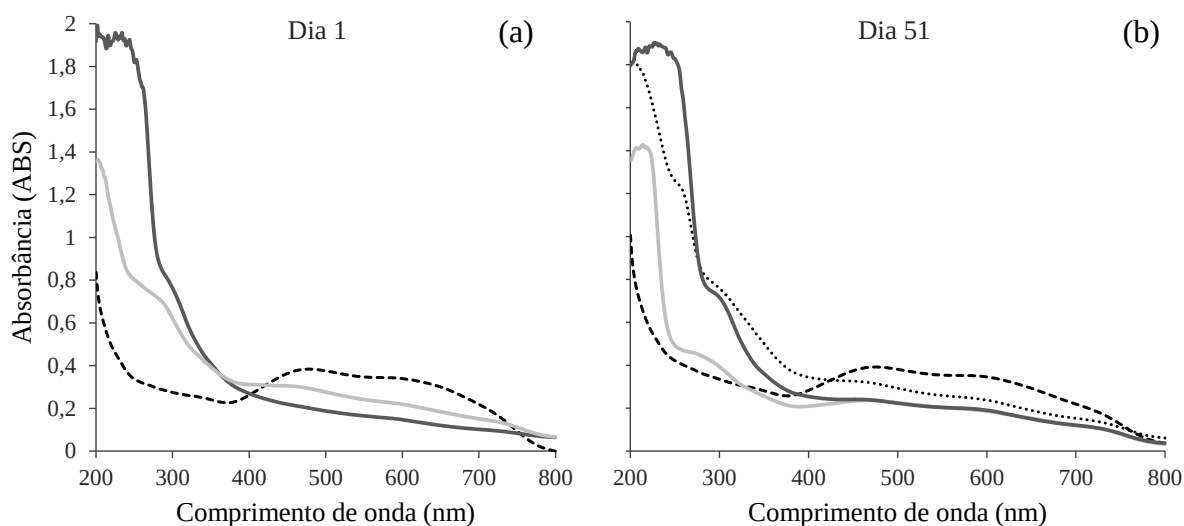
Fonte: A autora

Em FII as aminas aromáticas foram detectadas e removidas no R2 desde o primeiro dia de operação, o que fica evidente pelo acúmulo de aminas no R1 (linha preta contínua) e remoção

no R2 (linha cinza claro) (Figura 26a). Esse comportamento é decorrente da adaptação da biomassa na fase I para a quebra dessas aminas aromáticas. É importante observar ainda na Figura 26a a autooxidação das aminas, expressa pela maior absorbância em 476 nm (medida do DB22) no efluente de R2, quando comparado com o efluente produzido por R1.

Diferente de FI, no perfil espacial realizado na FII, a zona anaeróbia de R2 (linha pontilhada – Figura 26b) se apresentou de forma diferente do reator R1 (UASB convencional) e reflete, possivelmente introdução de oxigênio na zona anaeróbia, pois já há pequena remoção de aminas (diminuição do pico entre 200 e 350) e autooxidação (aumento do pico em 476 nm). Apesar disso, foi possível observar a produção e acúmulo das aminas aromáticas na zona anaeróbia, e posterior degradação na zona microaerada (Figura 26b).

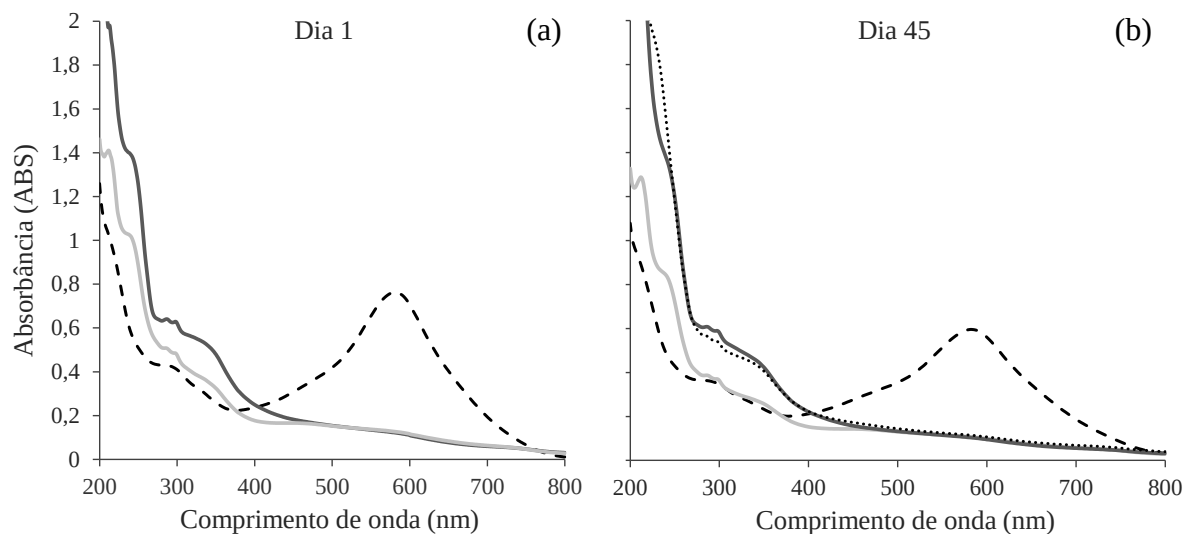
Figura 26 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) em nos dias 1 (a) e 51 - perfil espacial (b) de operação em FII



Fonte: A autora

Assim como na FII, na FIII a produção e remoção de aminas aromáticas já foi evidenciada no primeiro dia de operação (Figura 27a), e o comportamento permaneceu semelhante até o término da fase (Figura 27b).

Figura 27 – Varredura espectrofotométrica UV-Vis do afluente contendo os corantes *DB22* e *DB71* (— —), efluentes de R1 (—), R2 (—) e da zona anaeróbia de R2 (.....) nos dias 1 (a), e 45 - perfil espacial (b) de operação em FIII



Fonte: A autora

A estratégia da zona microaerada em reator anaeróbio se destaca, visto que, em apenas um reator, com cultura mista de micro-organismos anaeróbios e microaeróbios foi possível degradar o corante e remover as aminas aromáticas, quase em toda sua totalidade. Franciscon *et al.* (2009) utilizando cultura pura, observou a descoloração de vários corantes sob condições microaerófilas, porém a remoção total das aminas aromáticas apenas foi observada sob condição aeróbia.

Ambos os corantes possuem um alto peso molecular, aminas aromáticas a base de benzeno e naftaleno, com a presença de grupos sulfônicos como subprodutos da descoloração redutiva. Chen *et al.* (2012) observaram a degradação do ácido sulfanílico (aminas aromáticas com um grupo sulfônico) em sistemas de lodos ativados. Tan *et al.* (1999) observaram degradação de anilina (aminas aromáticas à base de benzeno) por bactérias facultativas em lodo metanogênico sob condições aeróbias. Amaral *et al.* (2015), sob as mesmas condições do presente estudo, também conseguiram degradar as aminas aromáticas formadas a partir da descoloração do corante azo *DB22*.

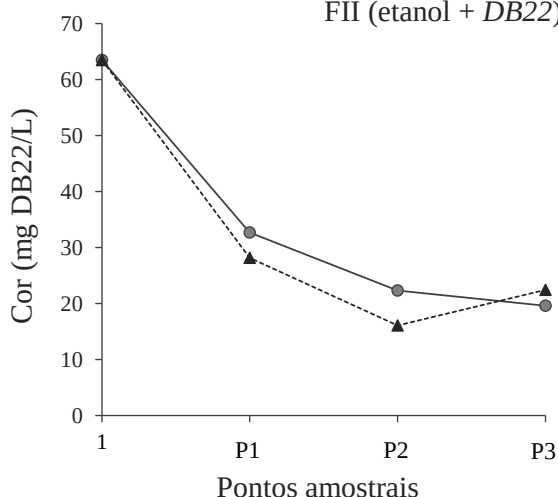
4.2.1.2 Perfis espaciais de cor

A Figura 28 apresenta o perfil espacial do corante *DB22* obtido no final da operação de FII e a Figura 29, o perfil correspondente a *DB22* e *DB71* em FIII-B, onde 1 é o afluente, e P1, P2 e P3 são pontos escolhidos para coleta de amostras no sentido de baixo para cima, nos reatores.

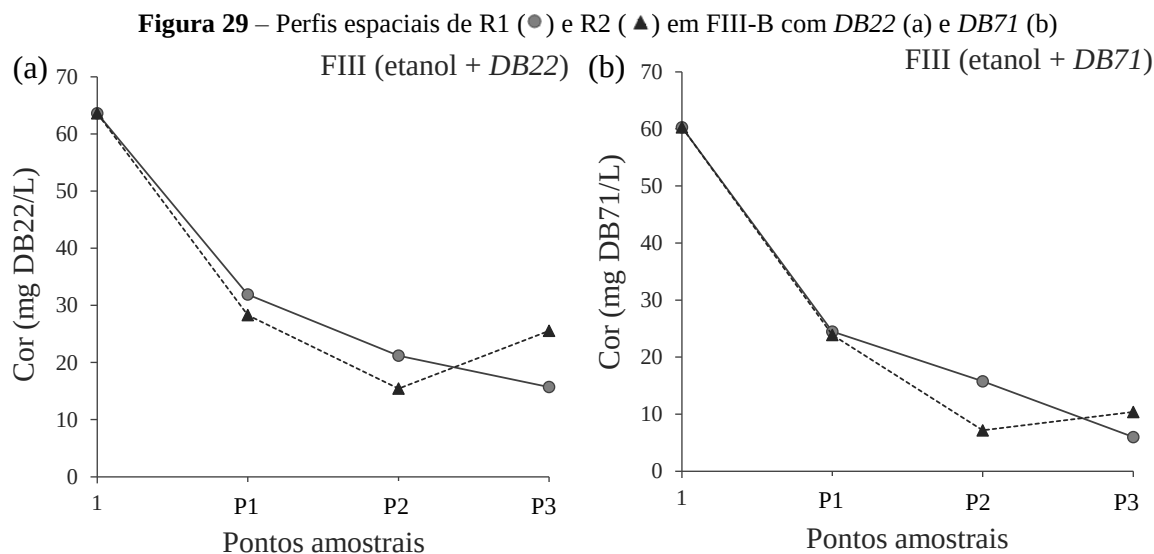
Verifica-se que até o ponto P2 o desempenho de R2 é até superior ao do R1 em ambas as fases para ambos os corantes. No entanto, após entrar em contato com o oxigênio (entre P2 e P3 em R2 apenas) as aminas aromáticas formadas em condições anaeróbicas são autooxidadas para formar novos corantes. Desta forma se observa, na parte superior de reator R2, um pequeno aumento da absorção de luz no comprimento de onda de absorção dos corantes em questão (expressa como cor nas Figuras 28 e 29) entre P2 e P3. Esse aumento indica que, provavelmente, outros compostos são formados a partir da autooxidação das aminas, que absorvem um pouco de luz nos comprimentos de onda de absorção dos corantes. Apesar disso, a autooxidação não causou prejuízo no desempenho de remoção de cor.

Acredita-se que o ganho na remoção de toxicidade desse efluente, proporcionado pela microaeração é mais relevante do que essa pequena perda na eficiência de remoção de cor, causada pela microaeração. Não houve autooxidação das aminas aromáticas em FI.

Figura 28 – Perfil espacial de R1 (●) e R2 (▲) em FII
FII (etanol + DB22)



Fonte: A autora



Fonte: A autora

Em geral, a autoxidação é um fenômeno mais rápido que a degradação biológica das aminas aromáticas (TAN *et al.*, 1999), no qual o oxigênio reage quimicamente com produtos aromáticos através de reações de radicais livres (TAN, 2001). Tal processo, segundo o autor, resulta na formação de oligômeros e polímeros coloridos, sendo, obviamente, indesejável ao tratamento biológico.

Os compostos autooxidados possuem, em geral, alto peso molecular, não são passíveis de degradação aeróbia e absorvem luz no espectro visível (BARSING *et al.*, 2011; JONSTRUP *et al.*, 2011). Aminas aromáticas como p-fenilenodiaminas, aminofenóis, amino-naftol e ácido o-amino-hidroxinaftaleno-sulfônico tem autoxidação sob condições aeróbias já reportada (HALLER, 1978; JENSEN *et al.*, 1993; KUDLICH *et al.*, 1999; TAN *et al.*, 1999).

No geral, a eficiência de remoção de cor no reator R2 em todas as fases foi considerada satisfatória, visto que a maioria dos estudos reportam melhores resultados quando TDH acima de 48 h é utilizado para a degradação de corantes.

Balapure, Bhatt e Madamwar (2015) atingiram eficiência de 99,5% com TDH de 48 h e, Franciscon *et al.* (2009) reportam eficiência de 96,6% com TDH de 168 h, utilizando corante azo DB71. Os autores relatam que, além da estrutura, corantes com alto peso molecular, geralmente são mais difíceis de serem removidos. Talvez a aplicação de TDHs mais altos tivesse resultado em maiores eficiências de remoção de cor no presente trabalho, apesar de Amaral (2015) reportar que o aumento do TDH de 24 h para 4 dias não resultou em aumento na eficiência de remoção de cor, quando o efluente têxtil real foi tratado anaerobiamente.

4.2.2 Remoção de DQO

Os resultados obtidos para a DQO média, bem como a eficiência de remoção de DQO dos reatores R1 e R2 nas fases operacionais, após estabilização dos sistemas, estão apresentados nas Tabela 12.

Tabela 12 – Valores médios de DQO no afluente e efluente de R1 e de R2, e eficiências de remoção de DQO nos reatores nas fases I, II e III

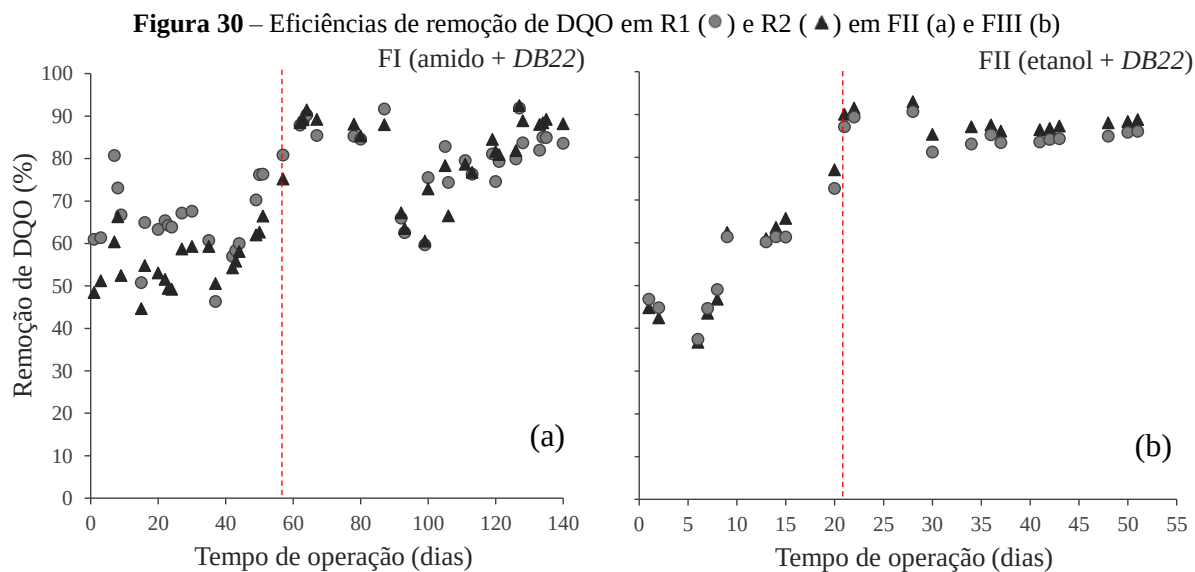
DQO	FI		FII		FIII – A		FIII – B	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Afluente (mg/L)	1564±37		1498±38		1478±31		1470±37	
Efluente (mg/L)	301±128	286±141	220±38	178±33	279±117	182±25	314±26	241±16
Ef. Remoção (%)	81±8,2	82±9,1	85±2,6	88±2,2	81±7,9	88±1,6	79±1,3	84±1,1

Fonte: A autora

A carga orgânica volumétrica (COV) média do afluente foi de 1,56, 1,49 e 1,47 kg DQO/m³.d para FI, FII e FIII, respectivamente.

Os resultados obtidos para o comportamento da DQO em FI e FII estão apresentados na Figura 30. A eficiência de remoção de DQO no R2 foi levemente superior à obtida no R1, indicando assim que a zona microaerada não favoreceu a remoção de DQO no R2. Na FIII (Figura 31) foi observado melhor desempenho no R2, alcançando eficiências médias de remoção de 88 e 84%, e 81 e 79% no R1, respectivamente, em FIII-A e FIII-B (Tabela 12).

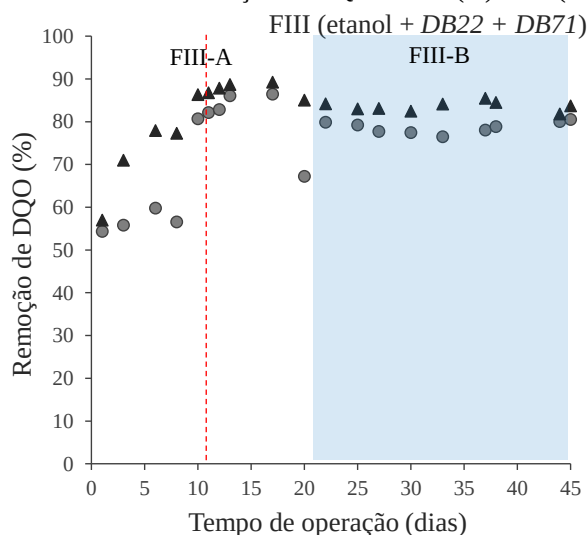
Os resultados do test t de *Student* indicaram que o desempenho de R1 e R2 foi semelhante em FI, porém em FII houve diferença significativa entre eles, sendo o R2 favorecido (Tabela 8). Assim como entre as fases I e II, apenas houve diferença significativa entre R2, com 88% de eficiência média de remoção, e R1 na FII (85%) apresentou valor de média de remoção ligeiramente maior do que em FI.



Fonte: A autora

Em FIII-B houve diferença significativa ($p < 0,05$) quanto a eficiência de remoção de DQO, em ambos reatores, em relação a FII, com $p = 8,2 \cdot 10^{-7}$ no R1 (85%) e $1,2 \cdot 10^{-5}$ no R2 (88%). Apesar da média de eficiência de remoção de DQO de R2 ser maior na FIII-A (88%) do que na FI (81%), estatisticamente o desempenho de R2 em ambas fases foi considerado semelhante ($p = 0,17$). Nas outras fases não houve diferença significativa nos sistemas de tratamento propostos.

Figura 31 – Eficiência de remoção de DQO em R1 (●) e R2 (▲) em FIII



Fonte: A autora

Quando analisado o comportamento entre os reatores na FIII, desempenho distinto foi obtido entre R1 e R2 na FIII-B ($p = 3 \cdot 10^{-7}$), refletindo processo de adaptação da comunidade aeróbia. Apesar de R2 (88%) apresentar média de eficiência de remoção de DQO maior do que

R1 (81%), estatisticamente o desempenho de ambos foi considerado semelhante na FIII-A ($p = 0,10$).

As fases I, II e III tiveram duração de 140, 51 e 45 dias, respectivamente. Por volta do 57º dia de operação de FI ambos os reatores apresentaram desempenho estável para remoção de DQO (Figura 30a). A partir do 92º dia de operação se observou um declínio na eficiência de remoção de DQO, devido a problemas na solubilização do amido, com redução de 92 para 66% no R1 e 88 para 67% no R2. A partir do 100º dia de operação a estabilidade foi recuperada, com a eficiência de remoção de DQO atingindo 75 e 73% em R1 e R2, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado na eficiência de cor no mesmo período, que reflete a menor disponibilidade do amido, como doador de elétrons. Já nas Fases II e III, os reatores apresentaram comportamentos estáveis a partir do 21º (Figura 31b) e 11º dia (Figura 31), respectivamente.

Amaral *et al.* (2015), operaram esta mesma configuração de reatores, utilizando também efluente têxtil sintético, amido como fonte de carbono e TDH de 24 h, mas com gradativo aumento de salinidade (Fase II) e introdução de sulfato (Fase III). Os autores observaram que a eficiência de remoção de DQO em R2 foi prejudicada quando a salinidade foi aumentada de 1,9 (78% - FI) para 3,2 (59% - FII), indicando sensibilidade da comunidade microbiana à salinidade. Sendo assim, o presente estudo mostra que a comunidade microbiana existente na biomassa está previamente adaptada a salinidade imposta (2,8 – 3,0), pois não houve prejuízo na remoção de DQO em todas as fases operacionais.

No presente trabalho, a eficiência de remoção de DQO acima de 80% em R1 e R2, em todas as fases operacionais, menos em R1 de FIII-B (79%), foi considerada satisfatória para a aplicação da configuração do sistema no tratamento biológico de efluente têxtil, já que a legislação para efluentes têxteis em Pernambuco exige eficiência mínima de remoção de DQO 80% (NT-202. R-10-CPRH). Dessa forma, os resultados obtidos enquadram o efluente tratado ao padrão de lançamento exigido para o parâmetro DQO.

4.2.3 Remoção de sulfato

Os resultados obtidos para sulfato, após estabilidade dos sistemas de tratamento, estão apresentados na Tabela 13. No R1 as eficiências médias de remoção do sulfato foram de 70,5, 83, 73 e 85%, respectivamente, em FI, FII, FIII-A e FIII-B.

Os resultados foram satisfatórios, inclusive para FI, em que o amido foi a fonte de carbono, que não é a preferida das BRS. De acordo com Muyzer e Stams (2008), compostos

orgânicos poliméricos, tais como amido, celulose, proteínas, ácidos nucleicos e gorduras não são substratos diretos para BRS. Sendo assim, de acordo com os autores, na natureza as BRS são dependentes de outros micro-organismos que degradam esses substratos e os fermentam a produtos que são substratos para as BRS. Já o etanol é frequentemente preferido como doador de elétrons na redução de sulfato.

Tabela 13 – Valores médios de sulfato do afluente e efluentes, e eficiências de remoção de R1 e R2 em FI, FII e FIII

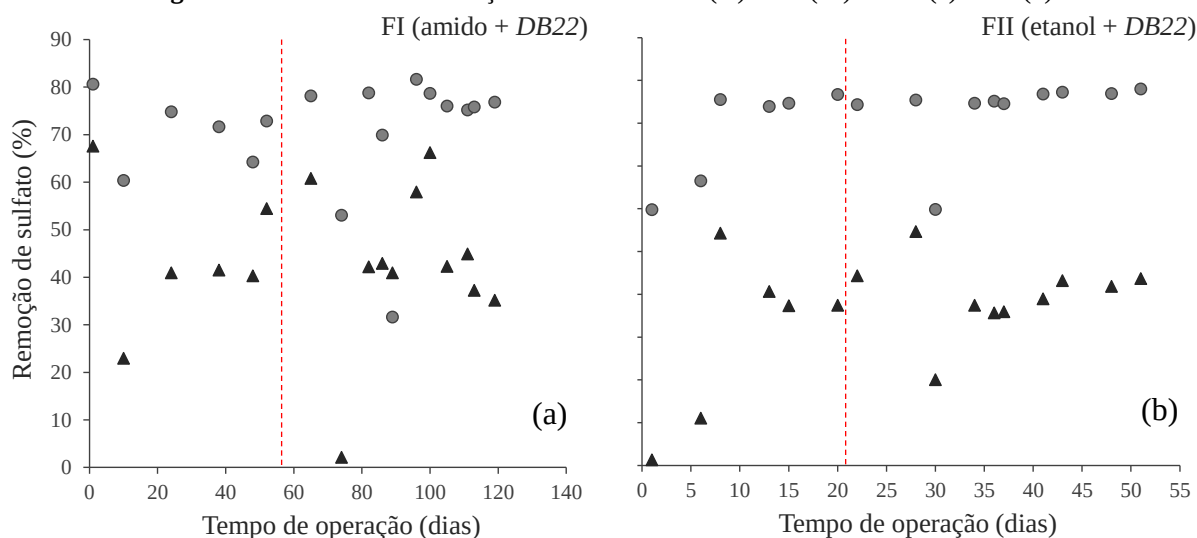
Sulfato	FI		FII		FIII – A		FIII – B	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Afluente (mg/L)	532±111		511±4		513±7,3		514±4,1	
Efluente (mg/L)	151±76	288±38	85±41	308±43	137±22	274±25	78±9,9	279±18
Ef. Remoção (%)	70,5±15	43±17	83±8,3	40±8,8	73±4,7	46±4,8	85±1,9	46±3,3

Fonte: A autora

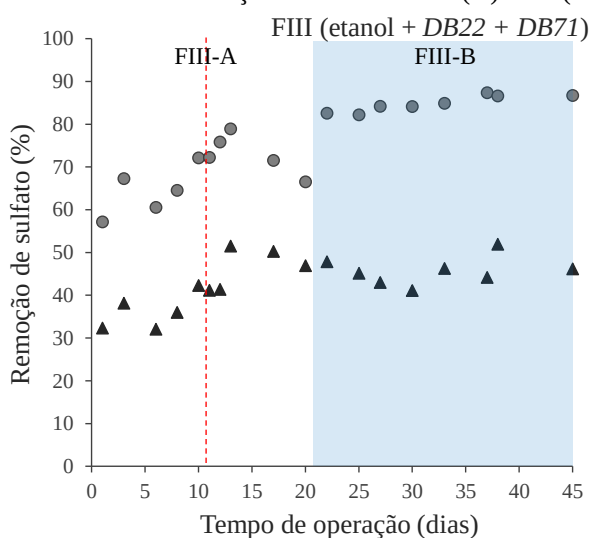
De acordo com a análise estatística, há diferença significativa no desempenho do R1 na remoção de sulfato apenas entre FI e FII ($p = 0,02$), e FI e FIII-B ($p = 0,01$).

No R2 as eficiências médias de remoção do sulfato foram de 43, 40 e 46%, respectivamente, em FI, FII e FIII-A e B (Tabela 13). Como se pode observar, as eficiências de remoção em R2 são menores do que em R1, isso se deve ao efeito da zona microaerada, uma vez que na zona anaeróbia as BRS reduzem o sulfato a sulfeto, e na zona microaerada, o sulfeto formado é reoxidado a sulfato ou convertido a enxofre elementar (S^0). A análise estatística sugere que em todas as fases o desempenho de R2 para remoção de sulfato foi semelhante, ou seja, não apresentam diferenças significativas entre as fases ($p > 0,05$).

As figuras 32 e 33 apresentam os gráficos de eficiência de remoção de sulfato durante FI, FII e FIII em R1 e R2.

Figura 32 – Eficiência de remoção de sulfato de R1 (●) e R2 (▲) em FI (a) e FII (b)

Fonte: A autora

Figura 33 – Eficiência de remoção de sulfato de R1 (●) e R2 (▲) em FIII

Fonte: A autora

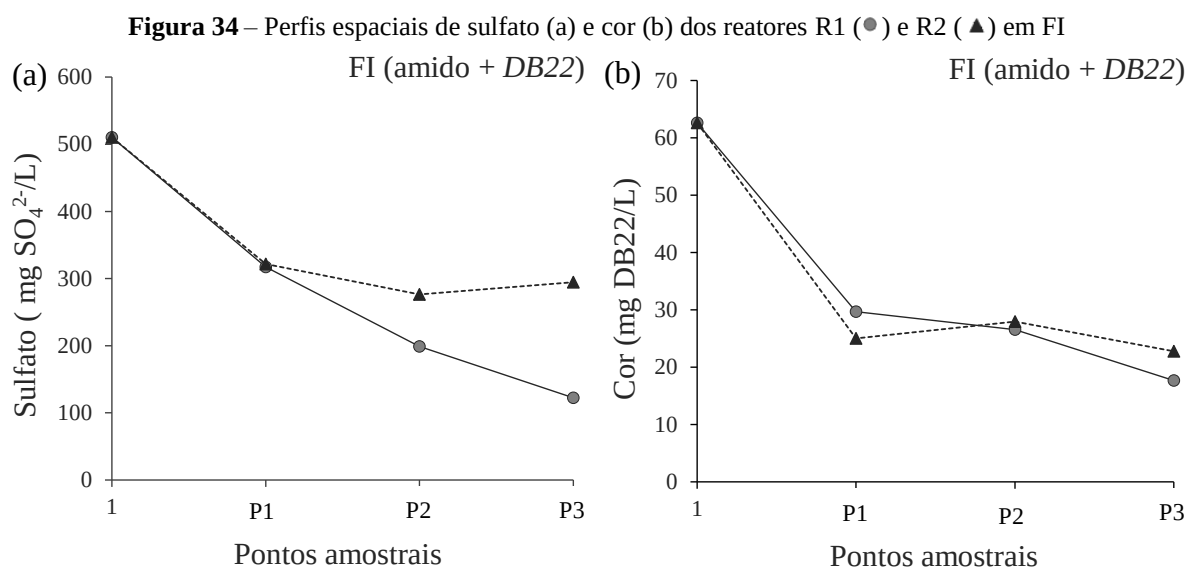
Os teores de sulfeto no efluente de R2 foram $7 \pm 3,5$, $23 \pm 2,6$ e $29,4 \pm 2,7$ mg S^{2-}/L , em FI, FIII-A e FIII-B, respectivamente. Em FII não foi detectada a presença de sulfetos no efluente de R2. Valores de sulfetos relativamente baixos foram encontrados em R1 nas três fases operacionais (43 ± 12 , $68 \pm 9,4$, 80 ± 21 e 134 ± 18 mg S^{2-}/L , em FI, FII, FIII-A e FIII-B, respectivamente) e podem ser atribuídos ao fato de que o sulfeto pode ter servido como doador de elétrons para a redução de corantes azo (ALBUQUERQUE; LOPES; SERRALHEIRO, 2005) e, dessa forma, não sendo possível a quantificação total do mesmo.

Para remoção de íons sulfato são necessários 8 mols de elétrons (64 g de O_2) para que cada mol de íons sulfato (96 g) seja reduzido a sulfeto ($0,67$ g de O_2 para cada 1 g de SO_4^{2-}). Desta forma, assim como para a redução do corante azo, a quantidade de DQO adicionada ao

sistema (em torno de 1,2 g de O_2/L), também é suficiente para reduzir até 1,8 g de íons sulfato. Os resultados de DQO e sulfato mostram que parte da DQO foi utilizada para redução dos íons sulfato e que não houve inibição da metanogênese por íons sulfeto no R1. Assim, a sulfetogênese e metanogênese foram rotas metabólicas utilizadas nessa unidade.

4.2.3.1 Perfis espaciais de sulfato

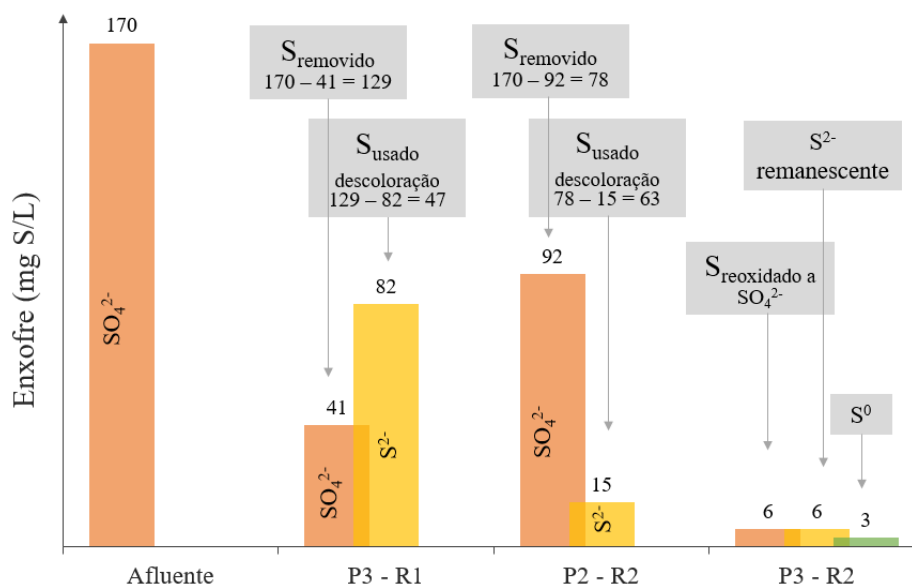
No que se refere a competição entre redução de sulfato e redução de corante pelos elétrons disponíveis, se observa que ambos os processos ocorrem concomitantemente na fase anaeróbia (Figuras 34, 36 e 38) em todas as fases. Isso indica que não houve inibição (ou preferência) do uso do doador de elétrons para remoção de sulfato em relação à remoção de cor, como relatado por alguns autores (MANU; CHAUDHARI, 2002; PRATO-GARCIA; CERVANTES; BUITRÓN, 2013; AMARAL, 2015).



Fonte: A autora

Através desse perfil é possível verificar que parte do sulfeto formado anaerobiamente no R2 é reoxidado à sulfato, fazendo o ciclo de enxofre parcialmente “fútil”, como também parte do sulfeto pode ter sido oxidado a enxofre elementar (S^0). A Figura 35 apresenta o balanço de enxofre no perfil de FI, a fim de compreender a possível formação de enxofre elementar em 24 horas ao longo do reator microaerado.

Figura 35 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial dos reatores R1 e R2 em FI
Fase I



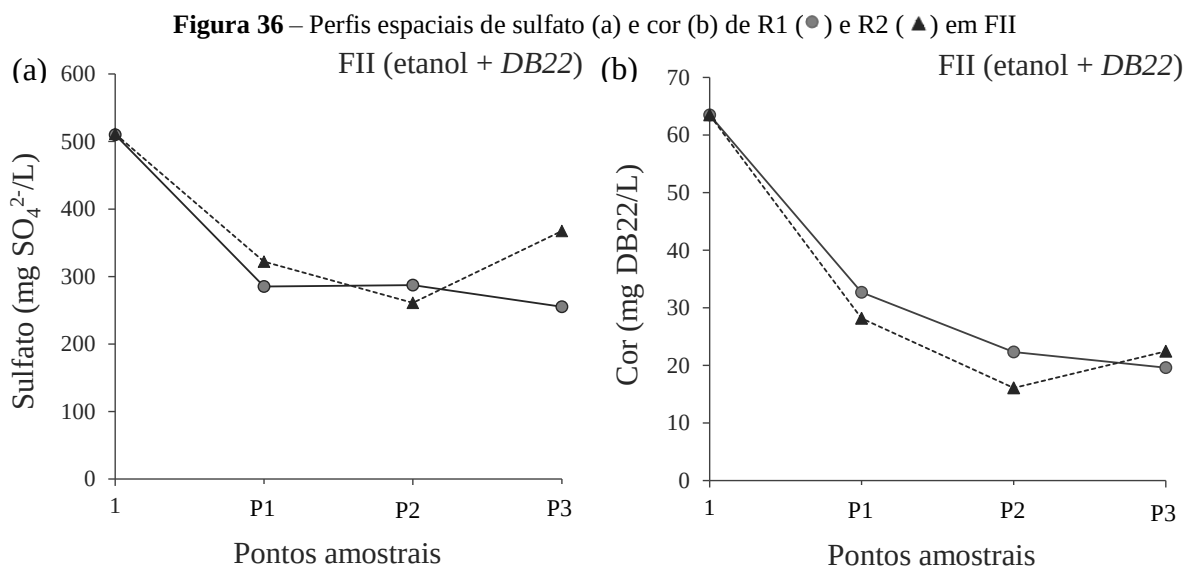
Fonte: A autora

A partir do perfil espacial, no R1 o afluyente apresentou 510 mg SO_4^{2-} /L (170 mg S/L) e 122 mg SO_4^{2-} /L (41 mg S/L) foi detectado no efluente de P3. Através do balanço de enxofre (Figura 35) foi possível verificar em R1 que 129 mg S/L foi removido e 47 mg S/L do que foi removido, foi utilizado na descoloração do corante tetra-azo DB22, visto que 82 mg S/L (83 mg S^{2-} /L) foi detectado como sulfeto no efluente final desta unidade (P3).

No R2 após passar por degradação anaeróbia (P2), o sulfato detectado foi de 276 mg SO_4^{2-} /L (92 mg S/L), tendo, portanto, sido removidos 78 mg S/L, como sulfato, anaerobiamente. Ainda em P2 foi detectado 15 mg S/L, como sulfeto, de forma que a diferença entre o sulfato removido anaerobiamente e o detectado como sulfeto foi de 63 mg S/L, que devem ter sido utilizados na descoloração do corante DB22. Em P3, após passar por microaeração, 6 mg S/L ainda permaneceram como sulfeto e outros 6 mg S/L foram reoxidados a sulfato. De forma que 3 mg S/L deve ter sido a parcela convertida a enxofre elementar em ambiente microaeróbio.

Na FII, os reatores R1 e R2 apresentaram desempenhos semelhantes em P1 em relação ao sulfato, porém, enquanto que no R1 a concentração de sulfato, a partir desse ponto permaneceu quase inalterada (FII – Figura 36a), a concentração de cor continuou a diminuir até P3 (Figura 36b). Isso pode indicar ligeira competição entre BRS e BRC, com vantagem da redução de corante sobre a redução de sulfato. Em relação a cor se observa aumento da

concentração no R2 (entre P2 e P3), que está associado a autooxidação das aminas aromáticas, como explicado no tópico 4.2.1.2.

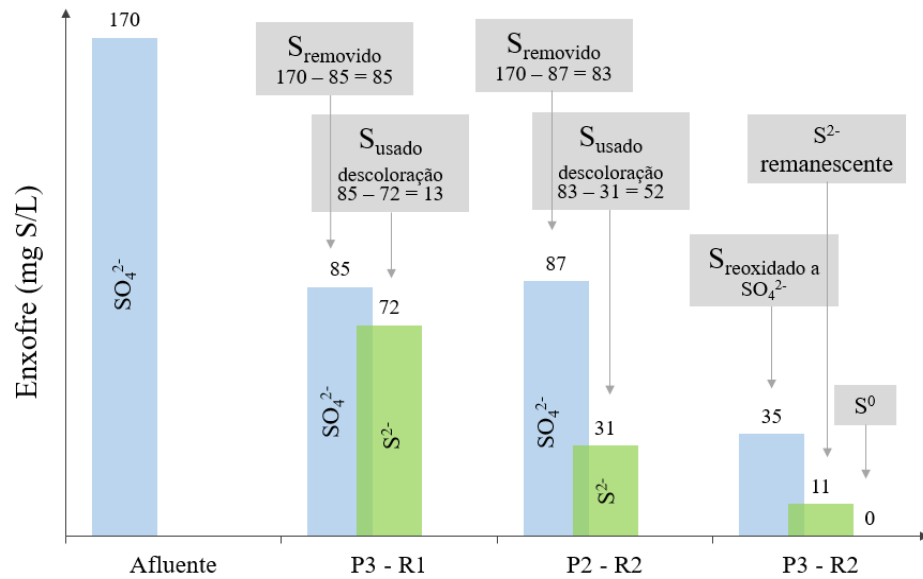


Fonte: A autora

O afluente neste perfil apresentou 511 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ (170 mg S/L) e o efluente em P3 de R1 255 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ (85 mg S/L) no R1, detectando remoção de 85 mg S/L nesta unidade, no qual 13 mg S/L foram utilizados como doador de elétrons na redução anaeróbia do corante azo, já que 72 mg S/L foi detectado no efluente final do perfil na unidade R1 (Figura 36).

No R2 houve remoção de 83 mg S/L sob condições anaeróbias, já que em P2 foi detectado 261 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ (87 mg S/L). O sulfeto utilizado na descoloração anaeróbia do corante azo foi de 52 mg S/L . Já em P3 o efluente apresentou 368 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ (122 mg S/L), sendo observado que 35 mg S/L retornaram a sulfato e 11 mg S/L permaneceu na forma de sulfeto (12 $\text{mg S}^{2-}/\text{L}$) (Figura 36). O teor de sulfato foi, portanto, maior do que o sulfeto detectado em P2 (31 mg S/L), o que pode indicar oxidação aeróbia de enxofre que estava aderido a biomassa ou nas paredes do reator. Diferente de R2 em FI, nesta fase não foi detectado o S^0 no balanço de enxofre (Figura 37), mesmo sendo evidenciado visualmente (Figura 41).

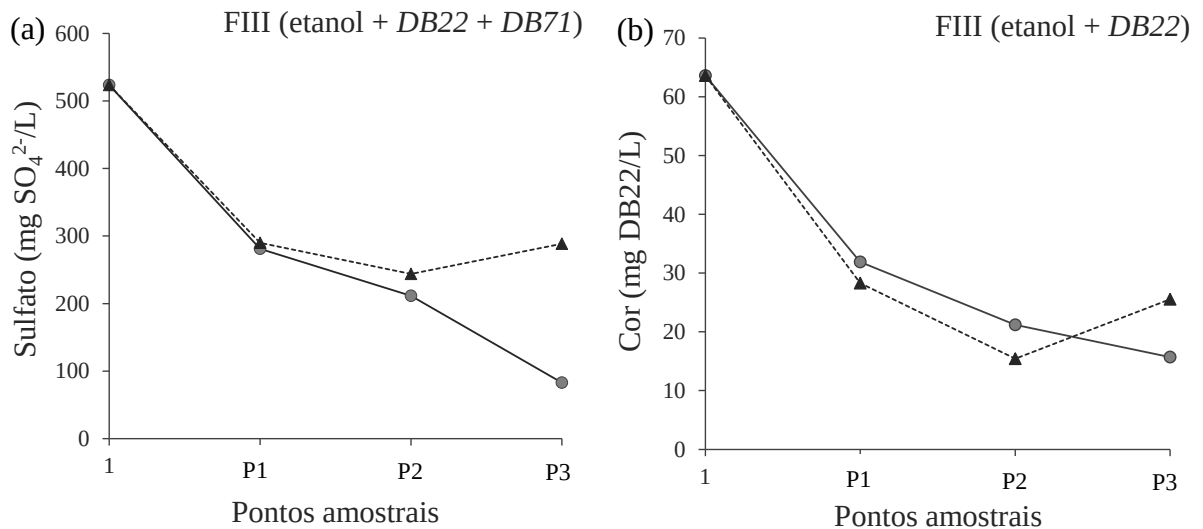
Figura 37 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial de R1 e R2 em FII
Fase II



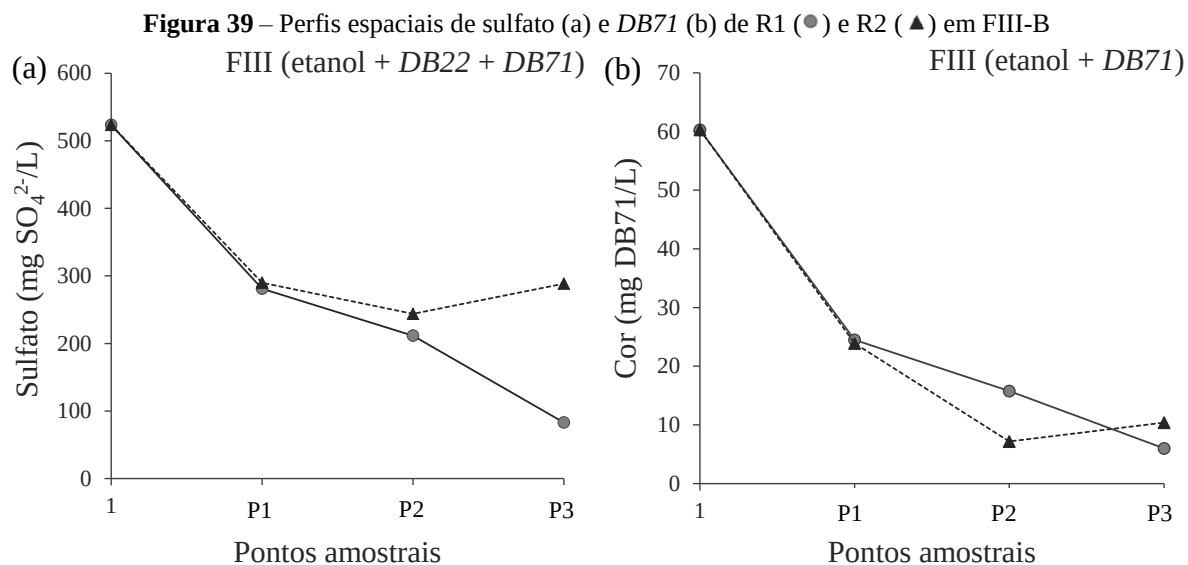
Fonte: A autora

As figuras 38 e 39 apresentam os perfis de sulfato e corantes em R1 e R2 na Fase III-B. Assim como na FI, na FIII-B não foi observada competição entre redução de sulfato e de corantes azos, pois, à medida que a eficiência de cor aumentava, a eficiência de sulfato também aumentava. Tanto o sulfato quanto a cor sofreram grande influência da zona microaerada, ambos os parâmetros tendo concentração aumentada entre P2 e P3 no R2.

Figura 38 – Perfis espaciais de sulfato (a) e DB22 (b) de R1 (●) e R2 (▲) em FIII-B



Fonte: A autora

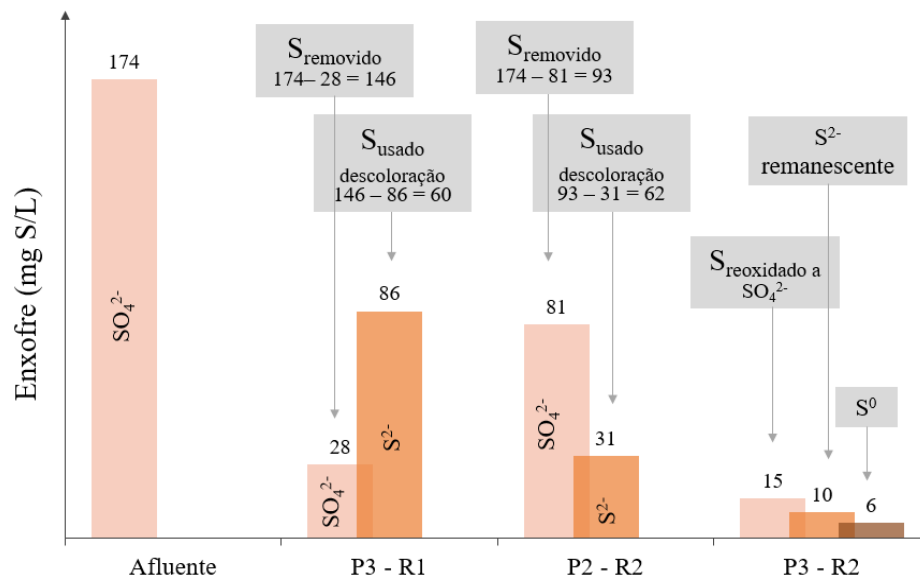


Fonte: A autora

O afluente desse perfil apresentou 523 mg SO₄²⁻/L (174 mg S/L) e 83 mg SO₄²⁻/L (28 mg S/L) foi detectado no efluente de P3 no R1. Através do balanço de enxofre apresentado na Figura 40 foi detectada remoção de 146 mg S/L, sendo 60 mg S/L do sulfato que foi removido, foi usado na redução anaeróbia dos corantes azos em estudo, já que 86 mg S/L (87 mg S²⁻/L) foi detectado no efluente de P3.

No R2 o valor de sulfato detectado em P3 foi de 288 mg SO₄²⁻/L (96 mg S/L), sob condições microaeróbias. Porém, sob condições anaeróbias em P2, o sulfato apresentou valor de 244 mg SO₄²⁻/L (96 mg S/L), sendo removido 93 mg S/L e 62 mg S/L utilizados na descoloração dos corantes. O valor de sulfetos detectados em P2 foi de 32 S²⁻/L (31 mg S/L), e em P3, na presença do oxigênio, 10 mg S/L permaneceram como sulfeto (11 mg S²⁻/L), 15 mg S/L foi oxidado novamente a sulfato e 6 mg S/L formou enxofre elementar (Figura 40).

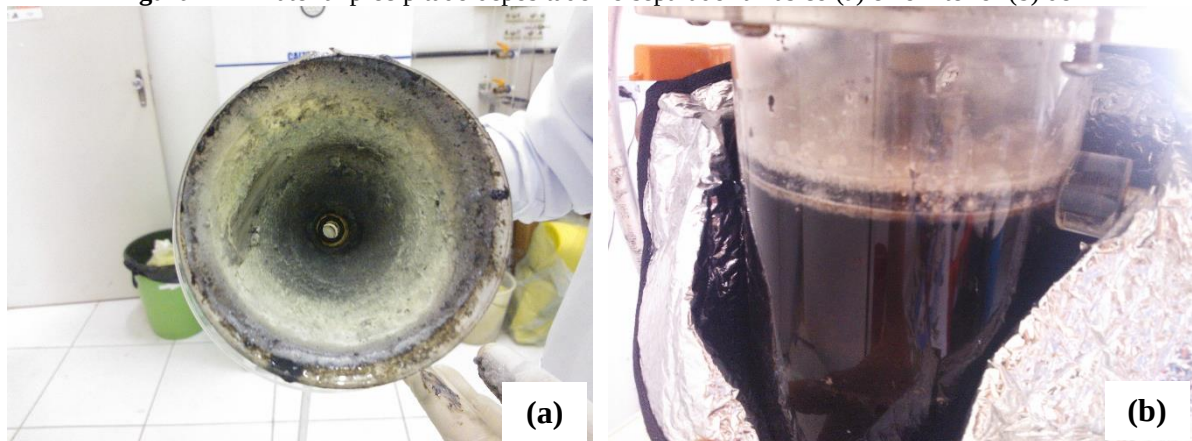
Figura 40 – Balanço de enxofre gerado no perfil espacial dos reatores R1 e R2 em FIII-B
Fase III-B



Fonte: A autora

Durante todas as fases experimentais foi observada no R2 a formação de uma fina camada de material precipitado na zona microaerada, possivelmente de enxofre elementar, formado tanto na mangueira de silicone de coleta do efluente tratado, como no separador trifásico e interior do reator, como mostra a Figura 41.

Figura 41 – Material precipitado depositado no separador trifásico (a) e no interior (b) de R2

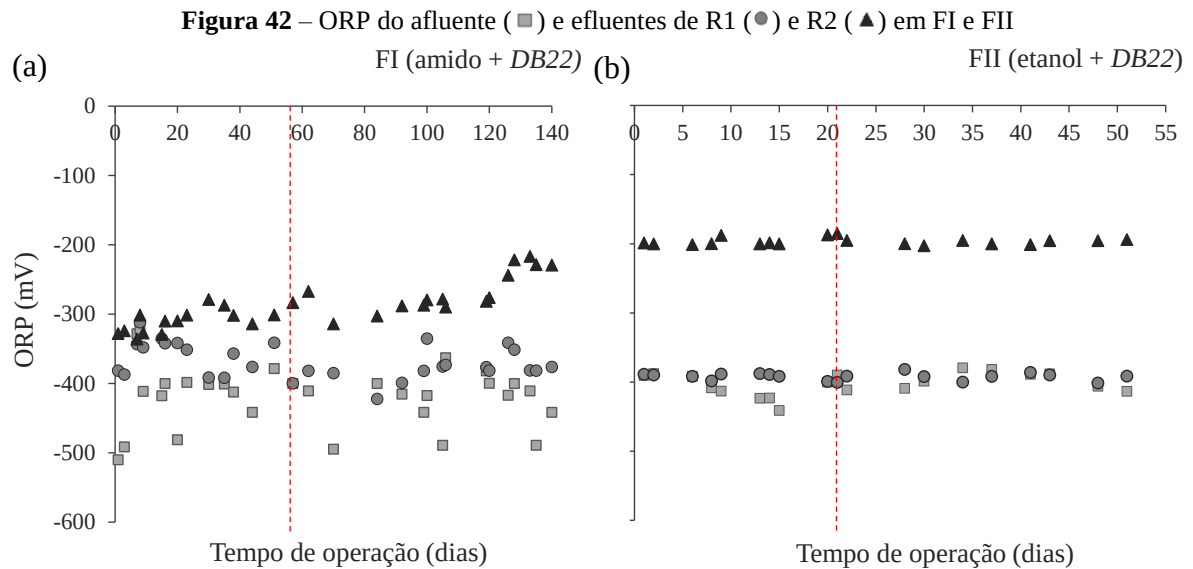


Fonte: A autora

4.2.4 Potencial de oxirredução (ORP)

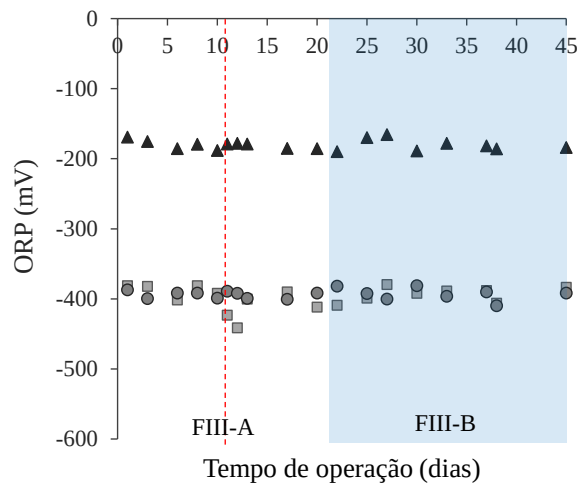
Os resultados obtidos para o potencial de oxirredução estão apresentados nas figuras 42 e 43. Os valores se mantiveram negativos em R1 durante todas as fases experimentais, com OPR mais metanogênico (-350 a -600 mV – RAU; STOLZ, 2003; dos SANTOS *et al.*, 2004)

do que sulfato redutor (-200 mV – YOO *et al.*, 2001), indicando provável ocorrência concomitante de ambos os processos. Já a redução de corantes azo pode ocorrer a partir de -50 mV até valores próximos aos da metanogênese (RAU; STOLZ, 2003; dos SANTOS *et al.*, 2004).



Fonte: A autora

Figura 43 – ORP do afluente (■) e efluentes de R1 (●) e R2 (▲) em FIII
FIII (etanol + DB22 + DB71)



Fonte: A autora

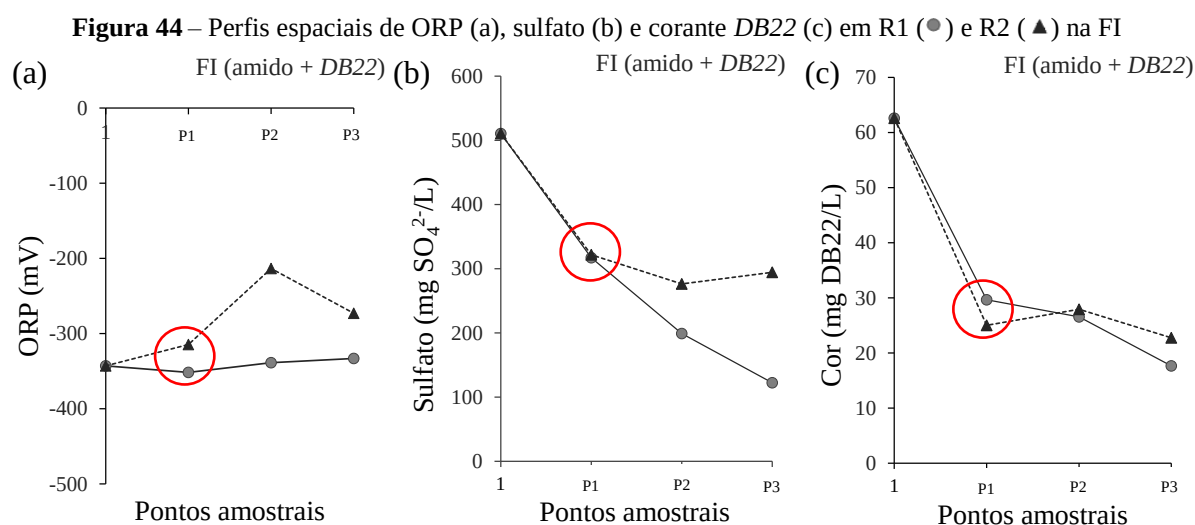
É possível notar que na FI (Figura 42a) os valores de ORP do R2 ficaram próximos a R1, mesmo com a introdução constante de oxigênio, sendo o mesmo consumido imediatamente pela comunidade bacteriana na degradação de matéria orgânica. Provavelmente houve esgotamento rápido do oxigênio e possível estabelecimento de comunidade anaeróbia na área do aerador.

Carvalho (2016) avaliou a comunidade microbiana no aerador desse reator em operação anterior (Amaral, 2015) e detectou predominância de micro-organismos pertencentes aos gêneros *Bacteroides*, *Clostridium* e *Ornatilinea*, que trazem em comum a característica de serem anaeróbios fermentativos. O autor atribui a ocorrência desses gêneros à baixa concentração de oxigênio aplicada, como no presente trabalho, e a provável disponibilidade de açúcares, provenientes da degradação parcial do amido na zona anaeróbia. Isso também justifica o ambiente anaeróbio detectado no presente trabalho.

Em FII (Figura 42b) e FIII (Figura 43) os valores de ORP em R1 (-392 mV em FII, -393 mV em FIII) e R2 (-197 mV em FII, -180 mV em FIII) foram distintos, indicando que o fornecimento de oxigênio pode ter sido mais eficiente nestas fases e que a redução de sulfato deve ter prevalecido.

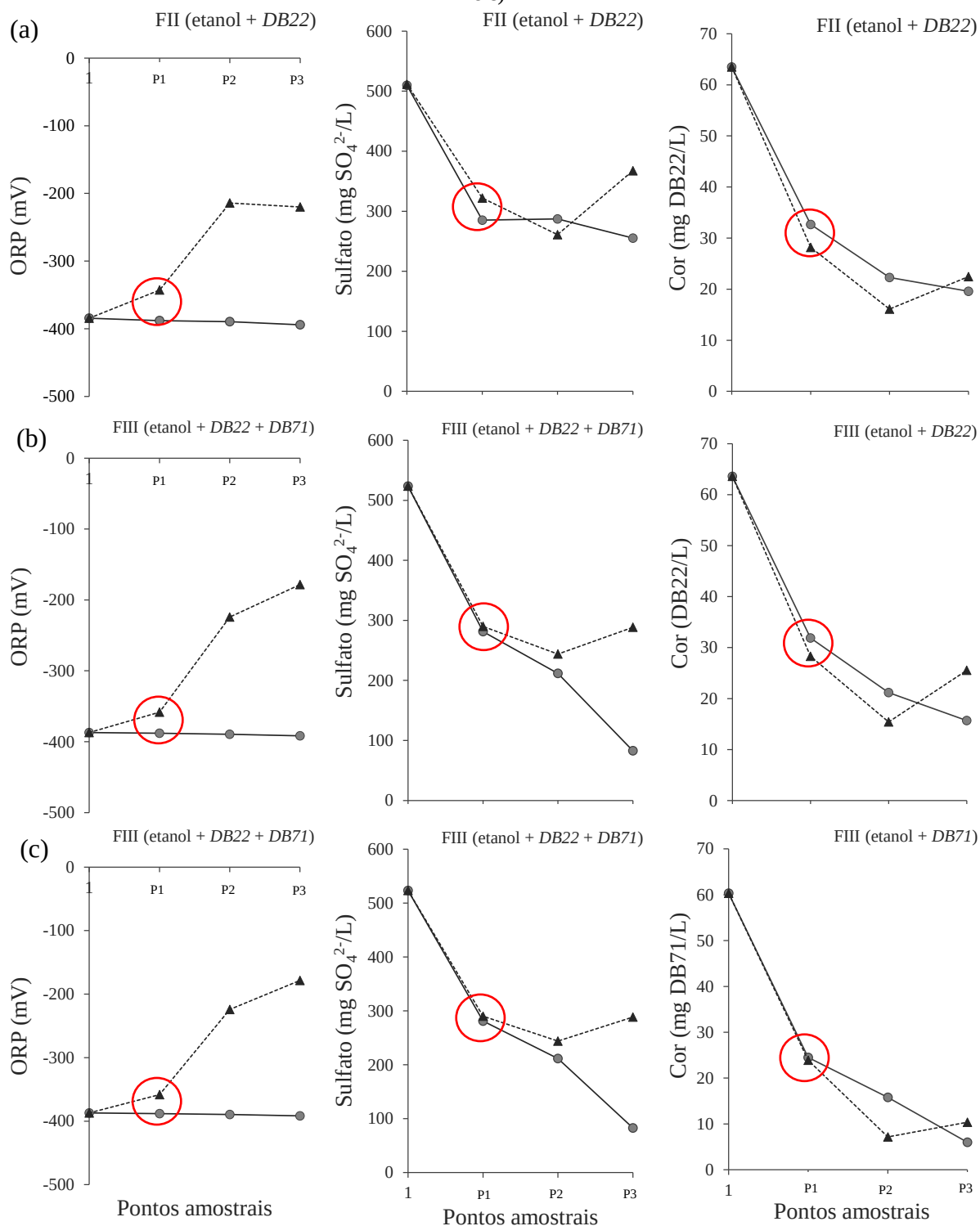
4.2.4.1 Perfis espaciais de ORP

As Figuras 44 e 45 apresentam os perfis espaciais de ORP, cor e sulfato nos reatores R1 e R2 em todas as fases experimentais, com a finalidade de avaliar a relação entre os parâmetros. Através da mesma fica claro que, em todas as fases, a redução de corantes azo e sulfato ocorreu na mesma faixa de ORP, onde o P1 é zona anaeróbia em ambos reatores. De acordo com Odzemir *et al.* (2013) quando se compara o OPR de redução do sulfato com o de redução do corante azo, verifica-se que, dependendo do corante, ambos os processos ocorrem na mesma faixa de potencial redox.



Fonte: A autora

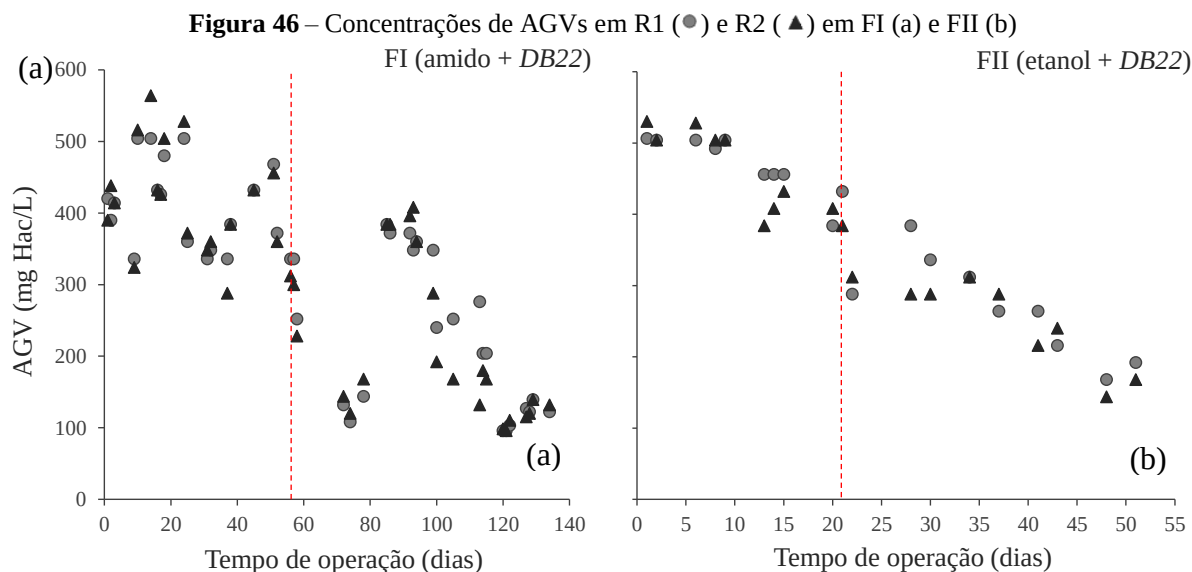
Figura 45 – Perfis espaciais de ORP, sulfato e corantes DB22 e DB71 em R1 (●) e R2 (▲) na FII (a) e FIII-B (b e c)



Fonte: A autora

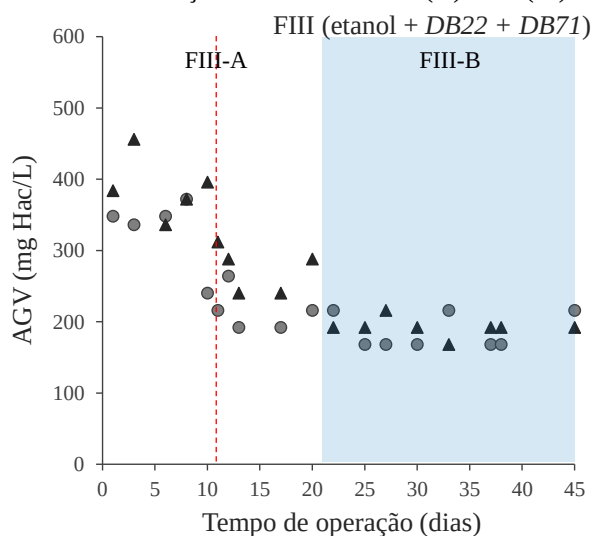
4.2.5 Ácidos Graxos Voláteis (AGV)

As figuras 46 e 47 apresentam os valores de concentração de AGVs quantificados em R1 e R2 com ácido acético (mg HAc/L) por titulometria nas três fases operacionais.



Fonte: A autora

Figura 47 – Concentrações de AGVs em R1 (●) e R2 (▲) em FIII



Fonte: A autora

Os valores médios detectados no R1, no período completo dos experimentos, foram de 308 ± 128 , 375 ± 116 e 234 ± 70 mg HAC/L, em FI (Figura 46a), FII (Figura 46b) e FIII (Figura 47), respectivamente. A razão AGV/alcalinidade parcial pode ser usada para verificar a estabilidade em reatores anaeróbios. Segundo Behling *et al.* (1997) a estabilidade pode ser alcançada em uma razão com valores menores que 0,4.

Considerando este valor em relação ao presente estudo, no R1 a razão AGV/alcalinidade parcial pode indicar ter havido instabilidade operacional em R1 de FII (AGV/alcalinidade parcial = 0,7), que resultou no acúmulo de ácidos nessa unidade na presente fase. Em relação a FI e FIII, os resultados indicaram estabilidade operacional em R1 (0,4 e 0,2 em FI e FIII, respectivamente). Apesar disso, a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial

demonstrou estabilidade operacional (relação AI/AP = 0,3) em todas fases em ambos reatores, como explicado no tópico 4.2.1.

Em relação ao R2, os valores médios detectados foram de 302 ± 139 , 360 ± 122 e 269 ± 88 mg HAc/L, respectivamente, em FI, FII e FIII. É possível observar que os valores são ligeiramente mais baixos no R2 em FI e FII, podendo os micro-organismos aeróbios consumidores de ácidos terem se desenvolvido devido a microaeração aplicada a esta unidade.

4.2.6 Ecotoxicidade

As tabelas 14 e 15 apresentam os resultados do teste de toxicidade aguda do afluente e dos efluentes de R1 e R2 nas fases II e III-B. O teste não foi realizado na FI. Os resultados demonstraram que o afluente sintético em si já apresenta ecotoxicidade aguda, indicando sensibilidade do organismo-teste ao teor de sulfato ($511 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$). É provável que a toxicidade do afluente seja decorrente do teor de sulfato utilizado, uma vez que Menezes (2016) avaliou a toxicidade aguda de efluente têxtil sintético com composição semelhante à utilizada no presente trabalho, a exceção do sulfato, e não detectou toxicidade, utilizando também *Vibrio fischeri* como organismo teste.

Após passar por R1 se observa que o efluente tratado anaerobiamente proporcionou um aumento da toxicidade, passando de 4 para 126 de FT. A toxicidade em R1 deve estar relacionada ao acúmulo de amins aromáticas, uma vez que o teor de sulfato no efluente de R1 foi reduzido para $85 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$. Em relação ao R2 nenhuma toxicidade foi detectada no efluente produzido por este reator na FII, o que reflete a boa eficiência da microaeração sobre a remoção de amins aromáticas.

O resultado obtido para R2 também é indicativo de que o teor de sulfato no efluente de R2 ($308 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$) não causou toxicidade e ajuda a suportar a hipótese de que a toxicidade do efluente de R1 é decorrente das amins aromáticas formadas anaerobiamente. Vale destacar, portanto, que o sulfato, no teor aplicado no afluente ($511 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$), foi mais tóxico do que as amins aromáticas para este organismo teste, nas condições aplicadas neste estudo. Amaral (2015) utilizando o mesmo organismo-teste, obteve resultados semelhantes, atribuindo a toxicidade no afluente a presença de sulfato.

Tabela 14 – Resultados de toxicidade utilizando o organismo *Vibrio fischeri* (Microtox®) em amostras do afluente e efluentes de R1 e R2 em FII

FII (amido + DB22)			
Amostra	Afluente	R1	R2
CE ₂₀ (%)	38	0,88	ND
CE ₅₀ (%)	88,80	11,71	ND
UT	1,12	8,53	ND
FT	4	128	1

CE₂₀(%): concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência

CE₅₀(%): concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência

UT: unidade toxicológica

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

ND: não detectável

Fonte: A autora

O ensaio de toxicidade de FIII foi realizado ao término de FIII-B. As três amostras (afluente e efluentes de R1 e R2) apresentaram ecotoxicidade aguda ao organismo, assim, os resultados na FIII-B não foram satisfatórios como em FII. Contudo, houve acúmulo substancial de aminas aromáticas em R1 e R2 (FT = 512). A toxicidade presente ainda no R2 pode ser atribuída a alta concentração de corantes utilizada nessa fase e a presença do corante azo *DB71*, com peso molecular menor do que o *DB22*, assim apresentando maior permeabilidade nas células de *Vibrio fischeri*. Dessa forma, a microaeração (0,3 mg OD/L) no R2 não foi suficiente para promover a degradação total das aminas aromáticas acumuladas nessa unidade (Tabela 15).

Tabela 15 – Resultados de toxicidade utilizando o organismo *Vibrio fischeri* (Microtox®) em amostras do afluente e efluentes de R1 e R2 em FIII-B

FIII-B (etanol + DB22 + DB71)			
Amostra	Afluente	R1	R2
CE ₂₀ (%)	8,07	0,25	0,20
CE ₅₀ (%)	39,72	5,77	1,38
UT	2,51	72,38	17,34
FT	16	512	512

CE₂₀(%): concentração efetiva da amostra que causou 20% de inibição na luminescência

CE₅₀(%): concentração efetiva da amostra que causou 50% de inibição na luminescência

UT: unidade toxicológica

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

Fonte: A autora

4.3 EXPERIMENTO 2 – REATORES EM BATELADA

4.3.1 Monitoramento dos reatores

Após o término das fases I, II e III-B foi realizado testes de biodegradabilidade com reatores em batelada, utilizando toda biomassa presente em R1 e R2 separadamente. O sistema de microaeração em R2_b foi acionado após 12 horas de tempo de reação. As tabelas 16 e 17 apresentam os parâmetros de monitoramento de R1_b e R2_b, seus valores mínimos e máximos, e frequências de análises em um período de 24 horas.

Tabela 16 – Valores mínimos e máximos dos parâmetros de monitoramento dos reatores em FI e FII

Parâmetros	FI			FII		
	R1 _b	R2 _b		R1 _b	R2 _b	
	0 – 24h	0 – 12h	12 – 24h	0 – 24h	0 – 12h	12 – 24h
OD (mg/L)	ND	ND	0,25 – 0,3	ND	ND	0,25 – 0,3
ORP (mV)	-381 – -341	-360 – -353	-222 – -202	-396 – -342	-379 – -353	-229 – -209
pH	6,7 – 7	7 – 8,1	8,1	6,9 – 7	7 – 8,1	8 – 8,1

ND: Não detectável

Fonte: A autora

Tabela 17 – Valores mínimos e máximos dos parâmetros de monitoramento dos reatores em FIII

Parâmetros	FIII-B		
	R1 _b	R2 _b	
	0 – 24h	0 – 12h	12 – 24h
OD (mg/L)	ND	ND	0,21 – 0,28
ORP (mV)	-422 – -332	-357 – -319	-223 – -211
pH	7,3 – 7,8	7,4 – 7,7	7,8 – 8

ND: Não detectável

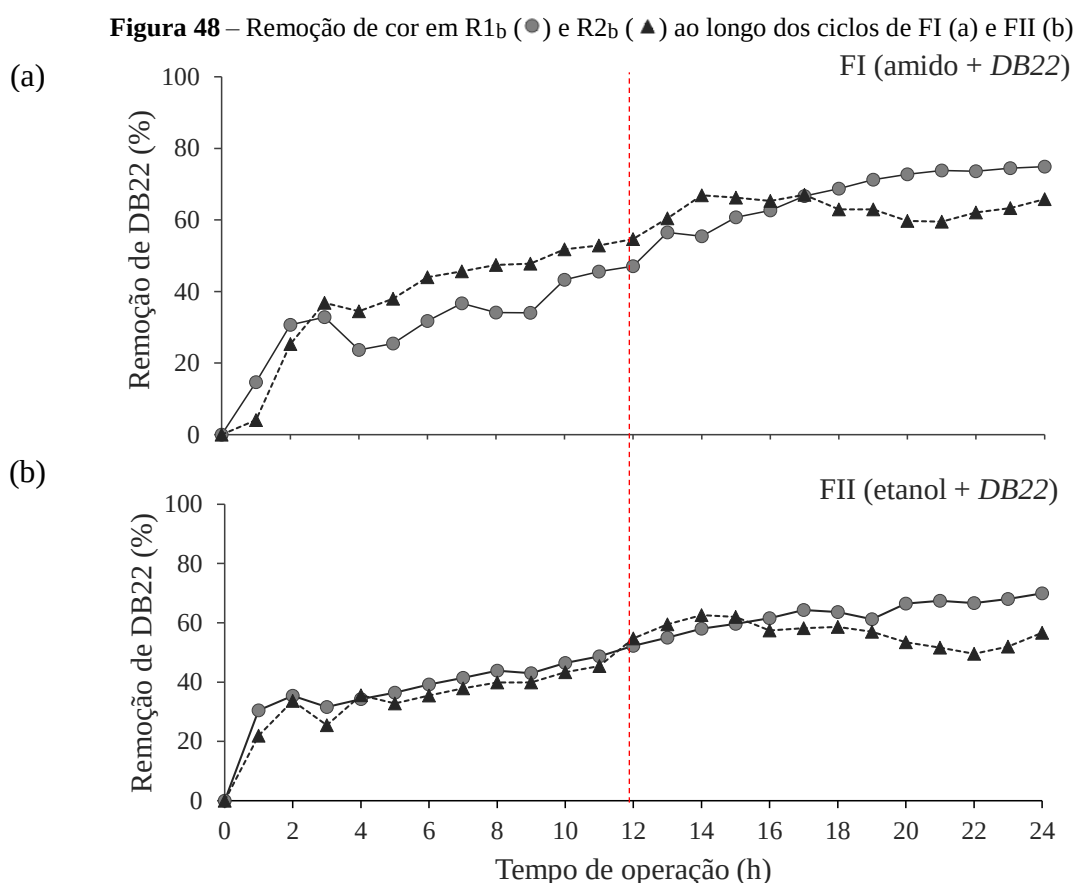
Fonte: A autora

O oxigênio dissolvido (OD) em R2_b, no tempo de reação de 12 a 24 horas, permaneceu entre 0,25 a 3,0 mg/L em FI e FII, e um pouco inferior em FIII-B, de 0,21 a 0,28 mg/L. Assim como no experimento 1, o potencial de oxirredução (OPR) apresentou condições anaeróbias em todas as fases, em R1_b e R2_b (tempo de reação de 0 a 12 h), apresentando potencial redutivo mais compatível para a metanogênese (-350 a -600 mV) do que para a redução de sulfato (-220 mV), porém, a redução de sulfato não foi prejudicada.

O pH se apresentou em R1_b e R2_b, assim como no experimento 1, valores neutros ou próximos da neutralidade, em todas as fases, sendo, dessa forma, adequado ao tratamento por processo anaeróbio.

4.3.2 Remoção de cor

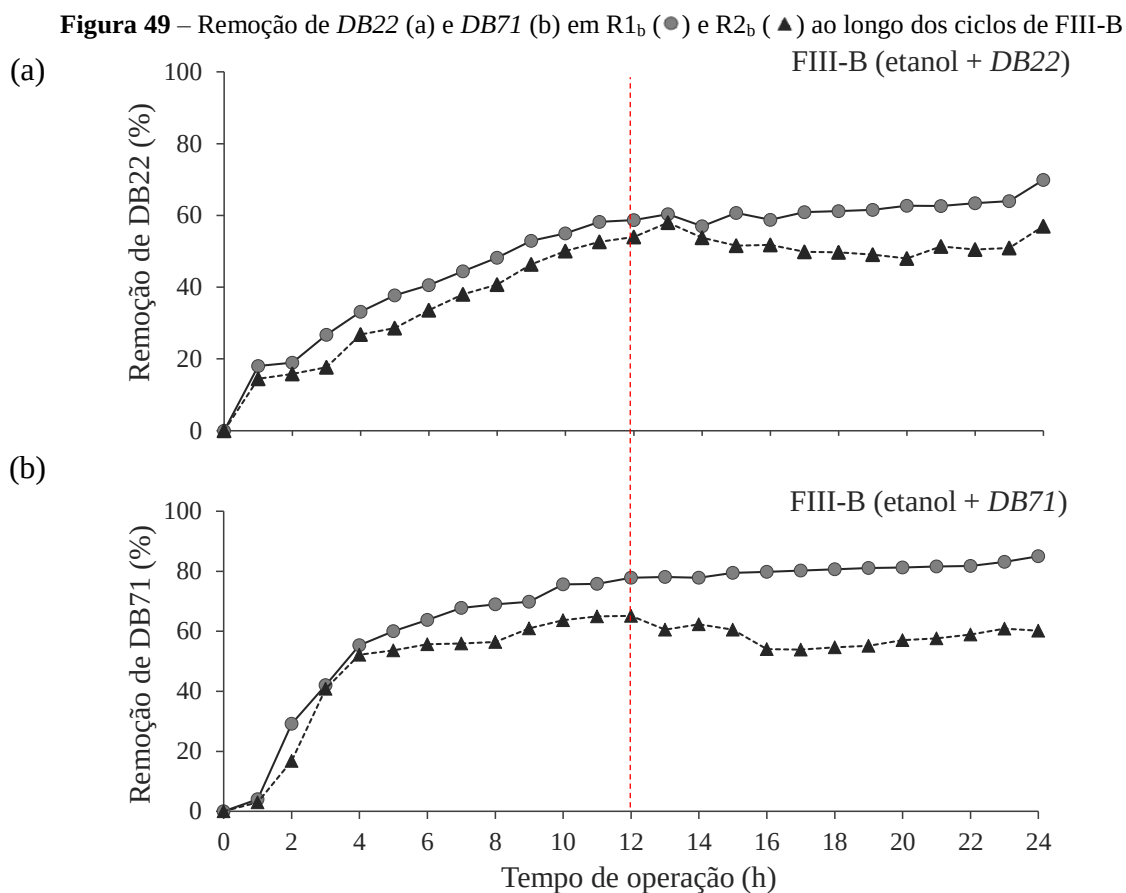
Os resultados de cor obtidos em FI, FII e FIII-B estão apresentados nas figuras 48 e 49. De acordo com eles, se observa influência negativa do oxigênio sobre a degradação de aminas aromáticas, sendo observado, assim como no experimento 1, o fenômeno de autoxidação das aminas aromáticas. Por ser um fenômeno desagradável, esse experimento serviu para entendermos até onde a influência do oxigênio se torna prejudicial ao tratamento de efluente têxtil contendo corantes azo.



Fonte: A autora

Na etapa de operação dos reatores contínuos (experimento 1), houve ocorrência da autoxidação em FII e FIII, porém, no teste em batelada, a ocorrência é observada em todas as fases, decaindo as taxas de remoção de corante, causando retorno de uma parcela de cor ao

efluente após o acionamento da microaeração (Figuras 48 e 49). Dessa forma, o presente estudo indica que as aminas aromáticas não foram totalmente mineralizadas no reator R2_b, principalmente em FIII (Figura 49), quando a autoxidação no comprimento de onda do corante DB22 foi mais expressiva do que do corante DB71, que permaneceu quase que constante até o final do experimento.



Fonte: A autora

A concentração de corantes azo em FI, FII e FIII-B foi de 64, 66 e 62 mg de DB22/L, respectivamente. Em FIII-B, além do corante DB22, foi adicionado uma concentração de 62 mg DB71/L. O reator R2_b alcançou taxas de remoção de DB22 de 55, 55 e 54% sob condições anaeróbias nas 12 primeiras horas, e 66, 57 e 57% após a microaeração, respectivamente, em FI, FII e FIII-B. Quanto ao corante DB71, as taxas de remoção em R2_b alcançaram valores de 65 e 60% sob condições anaeróbias e microaeróbias, respectivamente, em FIII-B.

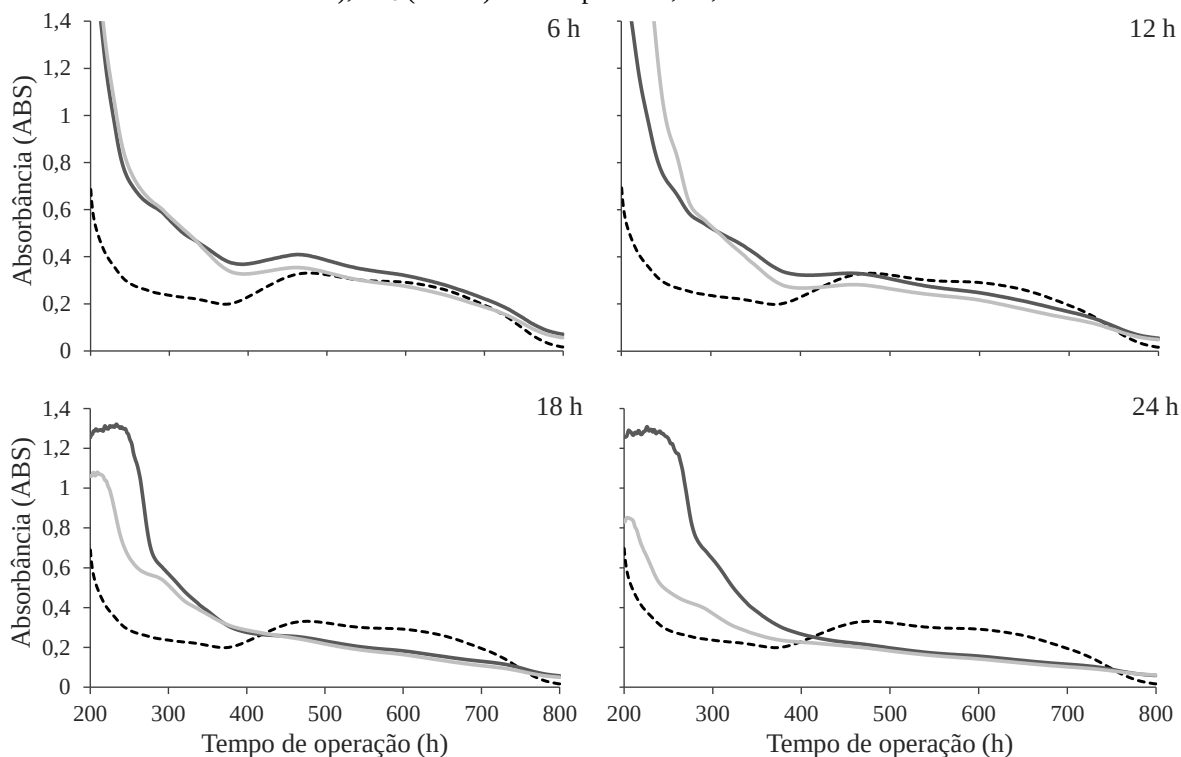
O reator R1_b apresentou 75, 70 e 70% de remoção de DB22 em FI, FII e FIII-B, respectivamente, ao término de cada ciclo. Para o DB71, eficiência de 85% foi observada em FIII-B, valores que são superiores aos de R2_b em decorrência da autoxidação das aminas aromáticas. Isik e Sponza (2004) relataram eficiência de remoção de cor em reator UASB de

81% e decaimento para 67% em tanque de aeração, sendo a autooxidação de amins aromáticas motivo atribuído a diminuição na remoção de cor. Outros estudos também reportam o mesmo fenômeno com sistemas anaeróbios-aeróbios (NAIMABADI; ATTAR; SHAHSAVANI, 2009; HAKIMELAHI; MOGHADDAM; HASHEMI, 2012; YURTSEVER *et al.*, 2016).

4.3.2.1 Aminas aromáticas

Em FI as varreduras evidenciam a produção de amins aromáticas já nas primeiras 6 horas em ambos os reatores, quando ambos se encontram sob condições anaeróbias, ainda sendo possível observar o pico máximo de absorbância do corante azo *DB22* na faixa de comprimento de onda de 476 nm, o qual decai ao longo do tempo de ciclo. Em R2_b é possível observar a redução de amins aromáticas no comprimento de onda de 200 a 350 nm logo após as 12 horas, horário em que foi acionada a microaeração (Figura 50).

Figura 50 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo *DB22* (-----) e efluentes de R1_b (—), R2_b (—) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FI



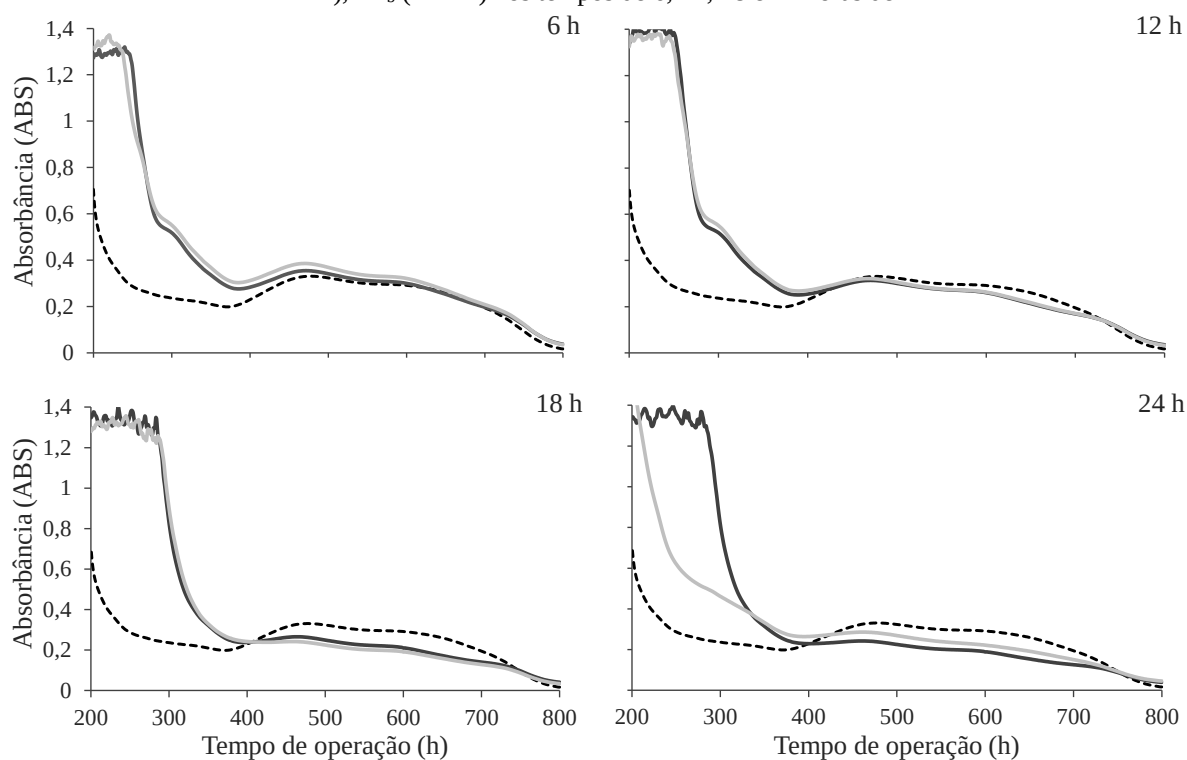
Fonte: A autora

Em FII, a produção de amins aromáticas, assim como em FI, também é detectada nas primeiras 6 horas, porém, a redução só é evidenciada entre 18 e 24 horas do ciclo (Figura 51).

Em FII, a produção de aminas aromáticas, assim como em FI, também é detectada nas primeiras 6 horas, porém, a redução só é evidenciada entre 18 e 24 horas do ciclo (Figura 51).

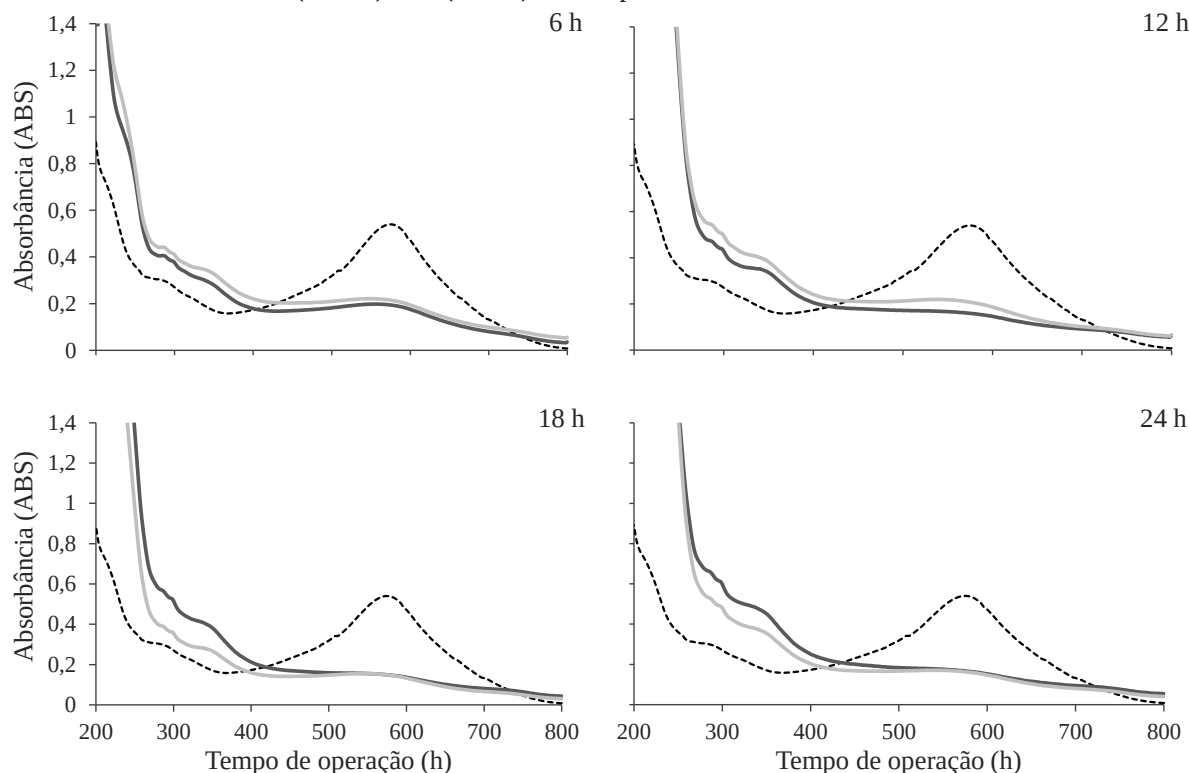
Já em FIII-B houve produção e acúmulo de aminas aromáticas, não sendo detectada remoção das aminas, mesmo após 12 horas de microaeração (Figura 52). Tal fato pode ser atribuído a alta concentração de corantes utilizada na fase e, dessa forma, maior produção de aminas aromáticas, tornando a microaeração insuficiente na degradação desses subprodutos, como observado em FIII-B da etapa de operação contínua. Esse dado contribui para o entendimento da alta toxicidade detectada no efluente de R2 em FIII-B.

Figura 51 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 (-----) e efluentes de R1_b (—), R2_b (—) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FII



Fonte: A autora

Figura 52 – Varreduras espectrofotométricas UV-Vis do afluente contendo DB22 e DB71 (-----) e efluentes de R1_b (—), R2_b (—) nos tempos de 6, 12, 18 e 24 horas de FIII



Fonte: A autora

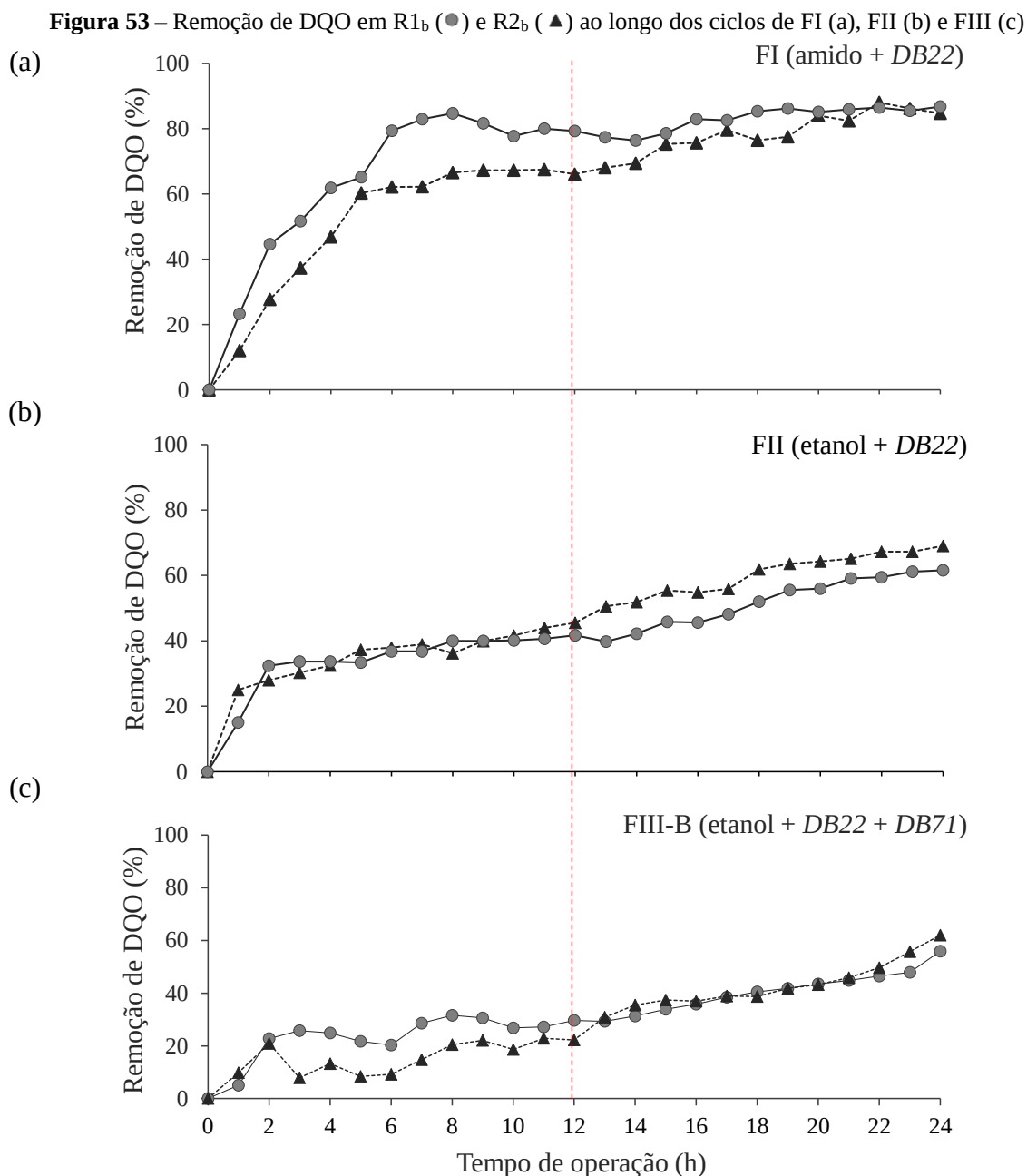
4.3.3 Remoção de DQO

Os resultados de DQO obtidos ao longo do tempo de reação, nas três fases, estão apresentados na Figura 53.

Em FI a matéria orgânica, que foi removida, foi quase que completamente consumida ainda sob condições anaeróbias, tendo pequena contribuição da microaeração no processo. É importante ressaltar que a eficiência de remoção de DQO em R2_b era inferior à de R1_b até o início da microaeração (12 horas). Logo após o acionamento do sistema de microaeração, o reator R2_b (12 – 24 h) apresentou aumento nas taxas de remoção, terminando o ciclo de 24 h com eficiência de 85%, semelhante à de R1_b. Já R1_b atingiu rapidamente boa remoção de DQO em FI, após cerca de 6 horas com 79% de eficiência, chegando a 24 horas com 87% de eficiência de remoção. A DQO no efluente tratado em batelada em FI foi de 199 e 230 mg O₂/L, respectivamente, quando a DQO inicial foi de 1499 mg O₂/L.

Em FII e FIII-B a influência da microaeração é mais evidente ao longo do tempo de reação, apesar de R1_b e R2_b não terem alcançado altas taxas de remoção de matéria orgânica como em FI (Figura 53a). Eficiências de 62 e 69%, respectivamente para R1_b e R2_b foram detectadas em FII (Figura 53b), com valores correspondentes de 56 e 62% para FIII-B (Figura

53c), respectivamente. Em FII, ao término do ciclo de 24 horas, os reatores R1_b e R2_b apresentaram 594 e 479 mg O₂/L, e em FIII-B apresentaram 630 e 544 mg O₂/L, respectivamente. A DQO inicial foi de 1548 para FII, e 1432 mg O₂/L para FIII-B.



Fonte: A autora

O desempenho de remoção de DQO em FII e FIII-B, de ambos os reatores, foram inferiores aos resultados obtidos no experimento 1, sem haver contribuição expressiva da fase microaeróbia na eficiência final de remoção de DQO. Foi observada a influência da microaeração na degradação da matéria orgânica, porém, a maior parte da mesma foi degradada sob condições anaeróbias.

4.3.4 Remoção de sulfato

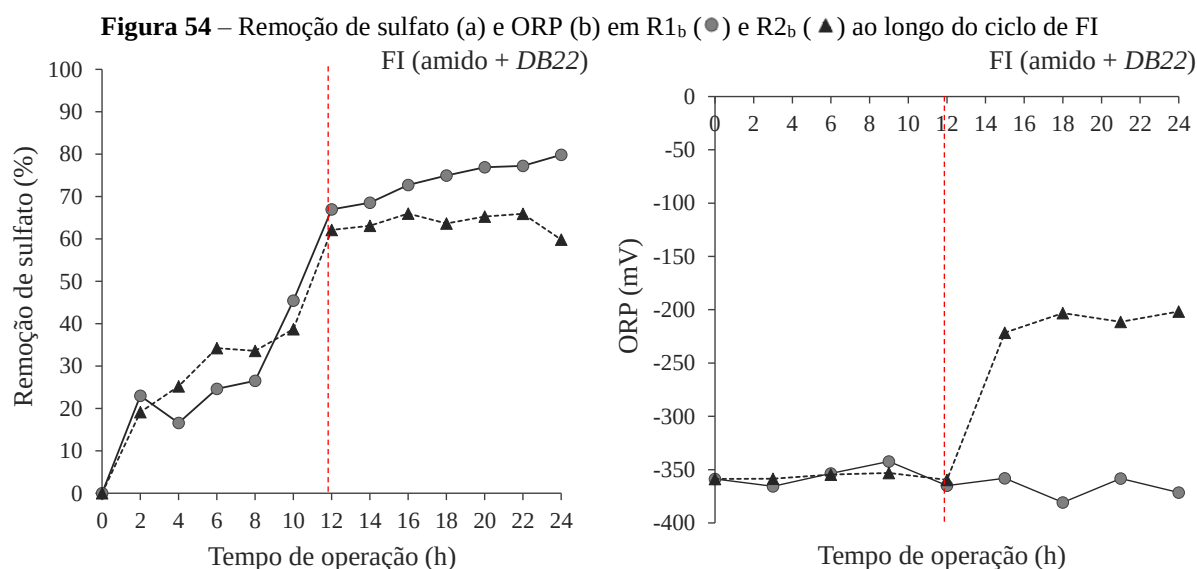
A Tabela 18 apresenta os valores de sulfato obtidos ao longo das 24 horas do tempo de reação, nas três fases operacionais.

Tabela 18 – Concentrações iniciais e finais de sulfato nos efluentes, e taxas de remoção finais de R1_b e R2_b em FI, FII e FIII-B

	FI		FII		FIII-B	
Sulfato	R1 _b	R2 _b	R1 _b	R2 _b	R1 _b	R2 _b
SO ₄ ²⁻ _{inicial} (mg/L)		513		525		534
SO ₄ ²⁻ _{final} (mg/L)	104	206	146	301	171	320
Remoção _{final} (%)	80	60	72	43	68	40

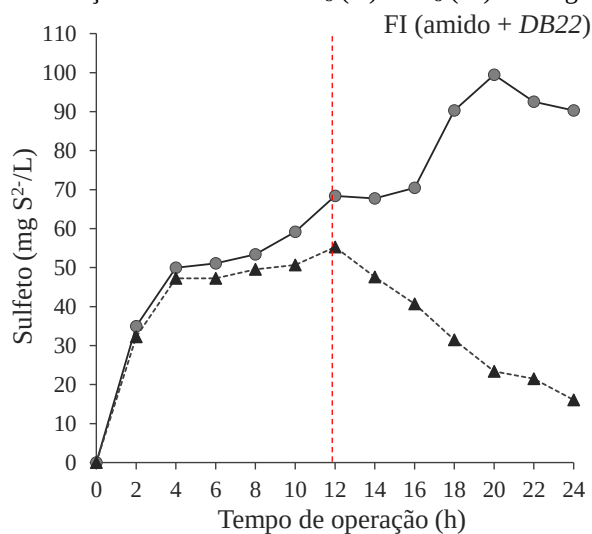
Fonte: A autora

A Figura 54 apresenta os gráficos de remoção de sulfato e ORP em R1_b e R2_b ao longo do tempo de reação em FI. A concentração de oxigênio foi mantida em 0,25 a 0,30 mg OD/L e a de ORP em -202 a -221 mV na fase microaeróbia.



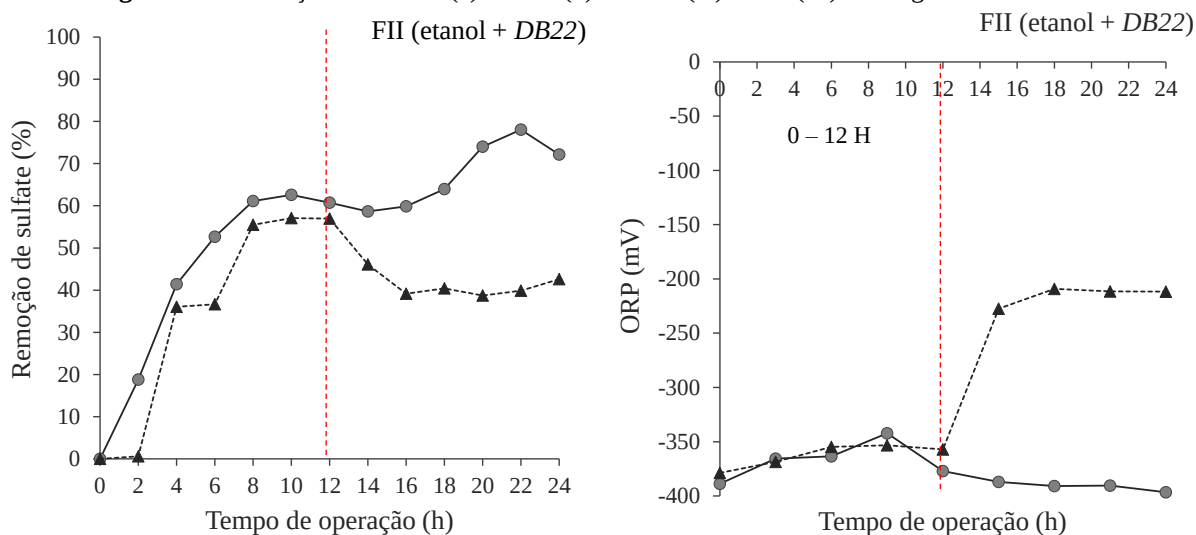
Fonte: A autora

Em FI, o reator R1_b, ao término do ciclo, apresentou taxa máxima de remoção de sulfato de 80%, enquanto que o reator R2_b apresentou remoção de 62% antes da microaeração e de 60% após a microaeração, respectivamente. Isto indica reoxidação de parte do sulfeto a sulfato sob condição microaeróbia (Figura 54). Quanto ao sulfeto, a concentração em R2_b foi 16 mg S²⁻/L (Figura 55), respectivamente.

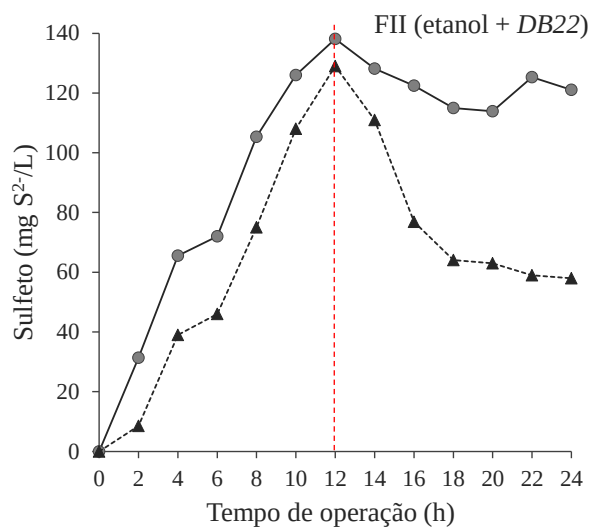
Figura 55 – Concentrações de sulfeto em R1_b (●) e R2_b (▲) ao longo do ciclo em FI

Fonte: A autora

Em FII o ORP foi mantido entre -212 a -227 mV sob condições microaeróbias em R2_b. A concentração de OD permaneceu a mesma da FI. O reator R1_b apresentou ao término do ciclo 146 mg SO₄²⁻/L, alcançando eficiência máxima de remoção de 72% e R2_b apresentou 301 mg SO₄²⁻/L e 43% de eficiência máxima de remoção (Figura 56). Na fase anaeróbia de R2_b alcançou eficiência de remoção máxima de 57%. O sulfeto apresentou concentração de 43 mg S²⁻/L ao término do ciclo em R1_b (Figura 57).

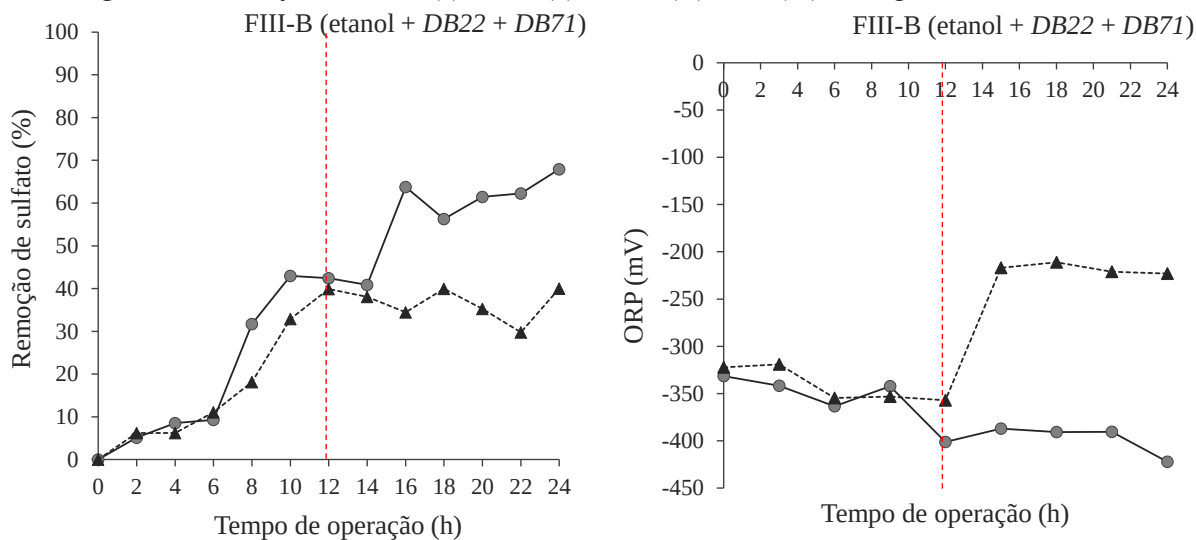
Figura 56 – Remoção de sulfato (a) e ORP (b) em R1_b (●) e R2_b (▲) ao longo do ciclo de FII

Fonte: A autora

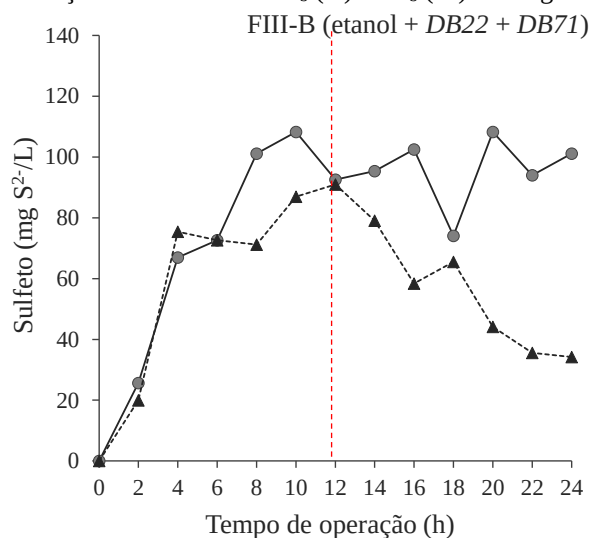
Figura 57 – Concentrações de sulfeto em R1_b (●) e R2_b (▲) ao longo do ciclo em FII

Fonte: A autora

Em FIII-B, a reoxidação do sulfeto a sulfato foi mais expressiva em R2_b, porém, após a introdução da microaeração, a concentração permaneceu quase que inalterada, com 40% de remoção de sulfato ao final do ciclo (Figura 58). A concentração final de sulfeto nesta unidade foi de 34 mg S²/L (Figura 59). O ORP e OD foram mantidos em -211 a -223 mV e 0,21 a 0,28 mg/L, respectivamente.

Figura 58 – Remoção de sulfato (a) e ORP (b) em R1_b (●) e R2_b (▲) ao longo do ciclo de FIII-B

Fonte: A autora

Figura 59 – Concentrações de sulfeto em R1_b (●) e R2_b (▲) ao longo do ciclo em FIII-B

Fonte: A autora

Quanto a relação entre os parâmetros de cor e sulfato, não foi observada competição entre os processos de redução de cor e sulfato pelos doadores de elétrons no presente experimento.

4.3.5 Cinética

As constantes cinéticas foram determinadas a partir dos testes em batelada (perfis temporais) realizados em R1_b e R2_b com dados de concentração de cor (DB22 e/ou DB71), DQO e sulfato. As constantes cinéticas obtidas em FI, FII e FIII-B estão discutidas nos tópicos a seguir.

4.3.5.1 Cor

As constantes cinéticas para cor calculadas em R1_b e R2_b nas fases operacionais estão apresentadas na Tabela 19, com melhor ajuste de primeira ordem, tanto para o corante DB22 quanto para o corante DB71 em FIII-B, cuja velocidade de degradação varia de acordo com a concentração do substrato.

Tabela 19 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de cor nos perfis temporais das fases I, II e III-B

		DB22						DB71	
		FI		FII		FIII-B		FIII-B	
Unidade / Ordem		$h^{-1} / 1$		$h^{-1} / 1$		$h^{-1} / 1$		$h^{-1} / 1$	
		k_1	R^2	k_1	R^2	k_1	R^2	k_1	R^2
R1_b	Anaeróbio	0,058	0,962	0,041	0,952	0,040	0,876	0,067	0,843
R2_b	Anaeróbio	0,089	0,890	0,044	0,819	0,063	0,989	0,089	0,860
	Microaeróbio	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: A autora

Analisando efluente têxtil sintético contendo o corante tetra-azo *DB22*, Menezes (2016) obteve melhor ajuste cinético de primeira ordem, com valores de k_{corante} semelhante ($0,060 h^{-1}$) e superiores ($0,104$ e $0,134 h^{-1}$) ao presente estudo. Contudo, Amorim *et al.* (2013) obteve melhor ajuste de ordem zero ($2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mM/h}$) na degradação do mesmo corante azo. Van der Zee, Lettinga e Field (2001), analisando a cinética de 20 tipos de corantes azo em lodo granular anaeróbio, obtiveram maior ajuste cinético na degradação do corante diazo *Direct Red 79*, com k_{corante} de $0,692 h^{-1}$. Porém, em comparação com o presente estudo, os valores mais aproximados foram obtidos para os corantes monoazos *Mordant Yellow 10* ($0,078 h^{-1}$), *Mordant Orange 1* ($0,072 h^{-1}$), *Reactive Orange 16* ($0,088 h^{-1}$) e diazos *Direct Yellow 50* ($0,083 h^{-1}$) e *Direct Yellow 12* ($0,049 h^{-1}$).

A introdução do oxigênio em R2_b, no período do ciclo de 12 a 24 horas, foi responsável pela diminuição da taxa de remoção de cor nos perfis temporais de todas as fases, devido ao fenômeno de autooxidação das aminas aromáticas, não sendo possível calcular as constantes cinéticas no período de microaeração.

4.3.5.2 DQO

As constantes cinéticas para DQO calculadas em R1_b e R2_b nas fases operacionais estão na Tabela 20, com melhor ajuste de primeira ordem em FI no R1_b, e R2_b (anaeróbio: 0 – 12 h) e R2_b (microaeróbio: 12 – 24 h). Em FII e FIII, ambos reatores apresentaram ajustes adequados de ordem zero e primeira ordem. Dessa forma, a melhor alternativa escolhida para essas fases foi a de ordem zero, já que foi evidenciado que a velocidade de degradação independe da concentração do substrato.

Tabela 20 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de DQO nos perfis temporais das fases I, II e III-B

DQO												
R1 _b				R2 _b								
Anaeróbio				Anaeróbio				Microaeróbio				
Unidade / Ordem	h ⁻¹ / 1		mg.L ⁻¹ .h ⁻¹ / 0		h ⁻¹ / 1		mg.L ⁻¹ .h ⁻¹ / 0		h ⁻¹ / 1		mg.L ⁻¹ .h ⁻¹ / 0	
	k ₁	R ²	k ₀	R ²	k ₁	R ²	k ₀	R ²	k ₁	R ²	k ₀	R ²
FI	0,072	0,920	-	-	0,139	0,771	-	-	0,052	0,808	-	-
FII	-	-	33,52	0,914	-	-	37,77	0,630	-	-	32,57	0,971
FIII-B	-	-	22,30	0,858	-	-	18,97	0,560	-	-	33,61	0,891

Fonte: A autora

É importante ressaltar que as maiores taxas de degradação foram alcançadas sob condições anaeróbias, principalmente em FI, com constantes cinéticas de $0,072 h^{-1}$ em R1_b (87%) e $0,139 h^{-1}$ em R2_b (66%), com eficiência de remoção de 85% ao término do ciclo de 24 horas em R2_b. Nas fases II e III-B, apesar da influência da microaeração ser mais evidente ao longo do tempo de reação, não houve contribuição expressiva do oxigênio na eficiência de remoção de DQO, com aumento de 19% de eficiência, em relação a fase anaeróbia, como discutido no tópico 4.3.3.

4.3.5.3 Sulfato

As constantes cinéticas para sulfato calculadas em R1_b e R2_b nas fases operacionais estão na Tabela 21, com melhor ajuste de ordem zero em FI e FIII-B e de primeira ordem em FII, para R1_b e R2_b anaeróbio (0 – 12 h). Não foi possível calcular as constantes cinéticas em R2_b microaeróbio (12 – 24 h) devido a reoxidação do sulfeto a sulfato na presença de oxigênio, como discutido no tópico 4.3.4.

Tabela 21 – Constante cinética (k), ajuste cinético (R^2) e ordem cinética obtidos da concentração de sulfato nos perfis temporais das fases I, II e III-B

Sulfato							
		FI		FII		FIII-B	
Unidade / Ordem		$mg.L^{-1}.h^{-1} / 0$		$h^{-1} / 1$		$mg.L^{-1}.h^{-1} / 0$	
		k_0	R^2	k_1	R^2	k_0	R^2
R1_b	Anaeróbio	17,73	0,897	0,050	0,897	16,26	0,920
R2_b	Anaeróbio	21,43	0,897	0,082	0,899	17,64	0,918
	Microaeróbio	-	-	-	-	-	-

Fonte: A autora

As maiores taxas de remoção foram atingidas em FI (amido como doador de elétrons), com 80% de eficiência alcançada em R1_b (k_0 de 17,73 mg.L⁻¹.h⁻¹) e 62% em R2_b (0 – 12 h: k_0 = 21,43 mg.L⁻¹.h⁻¹), porém o melhor ajuste cinético de ordem zero foi obtido em FIII-B, com 0,920 em R1_b e 0,918 em R2_b, devido a menores oscilações na degradação de sulfato nesta fase. Diferente desse experimento, no experimento 1 a eficiência de remoção máxima foi atingida quando o etanol atuou como doador de elétrons em FIII-B (87% em R1), enquanto que em FI o valor máximo atingido foi semelhante ao experimento 2, com 82% de remoção em R1.

5 CONCLUSÕES

5.1 EXPERIMENTO 1 – REATORES UASB

a) Avaliar a influência da introdução da zona microaerada em reator anaeróbio quanto aos seguintes fatores:

- i. remoção de corantes triazo *Direct Blue 71* (DB71) e tetra-azo *Direct Black 22* (DB22);
- ii. produção e degradação de aminas aromáticas;

- A zona microaerada em reator UASB favoreceu a remoção direta de corantes azo nas fases II e III-B, porém nas fases I e III-A o desempenho de R1 e R2 foi semelhante. Em ambas as fases houve remoção de aminas aromáticas, subprodutos que são, muitas vezes, mais tóxicos do que os próprios corantes.

- Foi observada, através dos perfis espaciais, a ocorrência de autooxidação das aminas aromáticas na zona microaerada do reator UASB nas fases II e III-B. As aminas aromáticas foram formadas na zona anaeróbia do reator UASB e foram quimicamente oxidadas, provavelmente, a outros corantes aromáticos, quando entraram em contato com o oxigênio da zona microaerada.

- Devido a autooxidação das aminas aromáticas nas fases II e III-B, a eficiência foi prejudicada quando comparada com os resultados do reator controle (completamente anaeróbio), com perdas de 5% de eficiência de remoção na fase II e 16 e 7% de eficiência de remoção de DB22 e DB71, respectivamente, na fase III-B, observadas no perfil espacial. Acredita-se que essa pequena perda de eficiência de remoção de cor causada pela microaeração é compensada pela remoção de aminas aromáticas nesta zona.

- iii. comportamento dos compostos de enxofre (sulfato e sulfeto) ao longo do tratamento anaeróbio/microaerado;

- Em ambos os reatores houve redução do sulfato a sulfeto na zona anaeróbia. No reator com microaeração parte do sulfeto formado foi reoxidado a sulfato e a enxofre elementar (S^0). O desempenho de remoção de sulfato no reator com microaeração foi semelhante entre as fases operacionais, apesar do sulfeto não ter sido detectado no reator com microaeração na segunda fase operacional.

- Baixo teor de sulfeto foi detectado no efluente do reator completamente anaeróbio nas três fases operacionais (70,5, 83, 73 e 85%) do sulfato removido, para fases I, II, III-A e III-B, respectivamente). Tal fato foi atribuído ao uso de sulfeto como doador de elétrons para a redução química dos corantes azo.

iv. ecotoxicidade do efluente tratado ao longo das fases operacionais;

- Foi detectada toxicidade aguda no próprio efluente têxtil sintético, que foi atribuída ao teor de sulfato usado na presente pesquisa. Além disso, o efluente têxtil sintético produzido em fase III foi mais tóxico do que o produzido na fase II, o que foi relacionado a adição do corante azo *DB71*, que é molécula menor, menos estável do que o corante azo *DB22*.

- No reator completamente anaeróbio houve acúmulo de aminas aromáticas, que gerou toxicidade aguda em ambas as fases operacionais, em que a toxicidade foi avaliada (fases II e III). O efluente produzido por esse reator foi mais tóxico na fase III do que na fase II, gerando efluente final com valor de unidade toxicológica de 72,38 (UT na fase II = 8,53), indicando a diluição em que houve 50% de inibição da luminescência do organismo-teste, o que também é atribuído ao uso do corante *BD71* na fase III, pois o teor de sulfato era o mesmo em ambas as fases operacionais.

- No reator com zona microaerada nenhuma toxicidade foi identificada na fase II, fato atribuído a boa remoção das aminas aromáticas observada nesse reator. Porém, na fase III houve acúmulo substancial de aminas aromáticas em ambos os reatores, quando a microaeração (0,3 mg OD/L) não foi suficiente para promover a degradação total das aminas aromáticas, o que deve ter contribuído para a toxicidade detectada nessa fase.

b) Avaliar a influência do uso dos doadores de elétrons (amido e etanol) sobre o processo de remoção de DQO, corantes azo e sulfato;

- Na escolha do melhor doador de elétrons a ser utilizado na fase III, o amido e etanol apresentaram resultados de comportamento similares para remoção de cor em R2 nas fases I e II. Porém, o uso de etanol resultou em melhor desempenho na remoção de DQO em ambos reatores, e melhor eficiência de remoção de sulfato em R1 (reator anaeróbio). Quanto ao sulfato, o comportamento de remoção em R2 não foi fator decisivo na escolha, uma vez que esse reator

é microaerado, com parte do sulfato convertido a sulfeto na zona anaeróbia, sendo reconvertido a sulfato na zona microaerada.

- Em relação ao desempenho nas três fases operacionais, as fases III-A e III-B, com etanol como doador de elétrons, assim como na fase II, apresentaram melhor desempenho na remoção de cor (*DB22* e *DB71*), em comparação com a fase I (amido). Quanto a DQO, o etanol também apresentou melhor comportamento quanto a eficiência de remoção em R2 (reator microaerado) nas fases II e III-A, quando aplicado teste estatístico, e ligeiramente mais alto na fase III-B. E em relação ao sulfato em R1, os melhores desempenhos foram encontrados quando o etanol atuou como doador de elétrons nas fases II e III-B e ligeiramente maior na fase III-A, em comparação com a fase I.

5.2 EXPERIMENTO 2 – REATORES EM BATELADA

c) Determinar as constantes cinéticas da degradação de corantes azo, DQO e sulfato;

- Através da análise das constantes cinéticas de cor, foi obtido melhor ajuste cinético de primeira ordem em todas as fases operacionais, com k_{corante} maiores observados no estágio anaeróbio (0 – 12 horas) do reator microaerado ($R2_b$), porém as maiores taxas de remoção foram observadas no reator anaeróbio ($R1_b$), ao término de todo ciclo (0 – 24 horas), com eficiências de remoção de *DB22* de 75, 70 e 70% nas fases I, II e III-B, e 85% de *DB71*. A introdução de oxigênio em $R2_b$ (12 – 24 horas) foi responsável pela diminuição da taxa de remoção de cor nos perfis temporais de todas as fases devido a autooxidação das aminas aromáticas, não sendo possível calcular as constantes cinéticas no período de microaeração.

- Em relação a DQO, foi obtido melhor ajuste cinético de ordem zero na fase I e nas fases II e III-B foram obtidos ajustes cinéticos de ordem zero e primeira ordem. As maiores taxas de degradação foram alcançadas sob condições anaeróbias, principalmente na fase I. Nas fases II e III-B, a influência da microaeração foi mais evidente ao longo do ciclo, porém não houve contribuição expressiva do oxigênio na remoção de DQO, sendo observado um aumento do k_0 após a microaeração em $R2_b$ apenas na fase III-B.

- Quanto ao sulfato, foram obtidas constantes cinéticas de ordem zero nas fases I e III-B e de primeira ordem na fase II. As maiores taxas de remoção foram atingidas na fase I (amido como doador de elétrons), com 80% de eficiência alcançada em $R1_b$ (k_0 de $17,73 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e 62% em $R2_b$ (0 – 12 h: $k_0 = 21,43 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

5.2.1 Outras considerações sobre o experimento 2

- O teste em batelada na fase III-B, realizado com biomassa proveniente da operação dos reatores, indicou que não houve remoção de amins aromáticas durante a microaeração. Tal fato foi atribuído a alta concentração de corantes utilizada nessa fase, que resultou em maior produção de amins aromáticas, tornando a microaeração insuficiente para degradação desses subprodutos. Nas fases I e II houve produção e remoção de amins aromáticas, bem como o autoxidação em todas fases.
- Diferente do experimento 2, no experimento 1 a eficiência de remoção máxima de sulfato atingida ocorreu quando o etanol atuou como doador de elétrons na fase III-B, com 87% de eficiência de remoção no reator completamente anaeróbio (R1), enquanto que na fase I a eficiência máxima atingida foi semelhante ao presente experimento, atingindo 82% de remoção no reator R1.
- Quanto a eficiência de remoção de DQO, as fases II e III-B apresentaram desempenho inferior aos resultados obtidos no experimento 1. Também é importante ressaltar que no experimento 1 as maiores taxas de remoção foram alcançadas na fase II, com 85 e 88% em R1 e R2, respectivamente. Já no experimento 2 as maiores taxas de remoção foram alcançadas na fase I, com 85 e 87%, em R1_b e R2_b, respectivamente.

6 SUGESTÕES

- Identificar as amins aromática envolvidas na degradação dos corantes em estudo e avaliar sua toxicidade e recalcitrância sob condições microaerofílicas;
- Aplicar diferentes taxas de microaeração em reator UASB afim de avaliar o potencial de autoxidação das amins aromáticas e produção de enxofre elementar.

REFERÊNCIAS

- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. **4º Modavil leva informações sobre negócios da moda de Caruaru**, 2012. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acessado em: 22 de novembro de 2012.
- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2013. Disponível em: http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf. Acessado em: 08 de setembro de 2016.
- ABIT. **Relatório de Atividades ABIT 2015**. São Paulo: Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção, 2015.
- AHMED, B. C.; SOLOMAN, P. A.; VELAN, M.; MIRANDA, L. R.; BALASUBRAMANIAN, N.; SIVA, R. Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent, **Journal Hazard Mater**, 176: 154–164, 2010.
- ALBUQUERQUE, M. G. E.; LOPES, A. T.; SERRALHEIRO, M. L. Biological Sulphate Reduction and Redox Mediator Effects on Azo Dye Decolourisation in Anaerobic-Aerobic Sequencing Batch Reactors. **Enzyme and Microbial Technolog**, v 36, p. 790–799, 2005.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, 164: 322–328, 2009.
- AMARAL, F. M. Remoção de corante azo em sistemas de reator anaeróbio/aeróbio e em reator UASB micro-aerado. 101 p. **Tese (Doutorado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2015.
- AMARAL, F. M., KATO, M. T., FLORÊNCIO, L., BARROS, K. K., GAVAZZA, S. Jeans laundry effluent treatment by anaerobic and aerobic process. In: Proceedings of the 10th Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion. IWA, Ouro Preto, Brazil, 2011.
- AMARAL, F. M., KATO, M. T., FLORÊNCIO, L., GAVAZZA, S. Color, organic matter and sulfare removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. **Bioresource Technology**, 163: 364–369, 2014.
- AMARAL, F. M. KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. 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.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. **Clean – Soil, Air, Water**, 41(9): 928–933, 2013.

APHA. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21sted. Washington DC, USA: American Water Works Association/ Water Environment Federation, 2005.

ARORA, P. K. Bacterial degradation of monocyclic aromatic amine. **Frontiers in microbiology**, v. 6, p. 1–14. 2005.

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**, 175, 1–7, 2015.

BARSING, P.; TIWARI, A.; JOSHI, T.; GARG, S. Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 765–771, 2011.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. 2^a Edição. CETESB/SINDTÊXTIL, ISBN 9788561405083, 99-99, 2009.

BEHLING, E.; DIAZ, A.; COLINA, G.; HERRERA, M.; GUTIERREZ, E.; CHACIN, E.; FERNANDEZ, N.; FORSTER, C. Domestic wastewater treatment using a USAB reactor. **Bioresource Technology** (97): 239 – 245, 1997.

BEYDILLI, M. I.; PAVLOSTATHIS, S. G.; TINCHER, W. C. Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 4/5, p. 225-232, 1998.

BITENCOURT, M. P. Reaproveitamento do Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (Tingimento e Lavagem). **Dissertação (Mestrado)**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2002.

BOTHEJU, D.; BAKKE, R. Oxygen effects in Anaerobic Digestion – A Review. **The open Waste Management Journal**, v.4, p.1–19, 2011.

BOTHEJU, D.; SAMARAKOON, G.; CHEN, C.; BAKKE, R. An Experimental Study on the Effects of Oxygen in Bio-gasification – Part 1. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY, 2010, Granada, Espanha. **Anais...** Granada, Espanha: European Association for the Development of Renewable Energies, Environment and Power Quality, 2010.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. 18 ed., São Paulo: CETESB, 1993.

BRÁS, R.; GOMES, A.; FERRA, M. I. A.; PINHEIRO, H. M.; GONÇALVES, I. C. Monoazo and diazo dye decolorisation studies in a methanogenic UASB reactor. **Journal Biotechnology**, v.115, p. 57–66, 2005.

BROMLEY-CHALLENGER, K. C. A.; KNAPP, J. S.; ZHANG, Z.; GRAY, N. C. C.; HETHERIDGE, M. J.; EVANS, M. R. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. **Water Res.**, 34: 4410–4418, 2000.

CARLIELL, C. M.; BARCLAY, S. J.; SHAW, C.; WHEATLEY, A. D.; BUCKLEY, C. A. The Effect of Salts used in Textile Dyeing on Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye, **Environmental Technology**, v. 19, p. 1133–1137, 1998.

CARVALHO, J. R. S. de. Ecologia microbiana de reatores UASB submetidos a diferentes condições de operação para tratar efluente têxtil. 77 p. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2016.

CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. **Environmental Science Biotechnology**, v. 10, p. 125–137, 2011.

CERVANTES, F. J.; ENRÍQUEZ, J. E.; GALINDO-PETATAÁN, E.; ARVAYO, H.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J. A. Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions, **Chemosphere** (68): 1082–1089, 2007.

CETESB. Guia de coleta e preservação de amostras de água/ Coord. Edmundo Garcia Agudo (*et al.*). São Paulo, 1987.

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.

CHAGAS, E. P., DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. **Enzyme and microbial technology**, v. 29, p.473–477, 2001.

CHENGALROYEN, M. D.; DABBS, E. R. The microbial degradation of azo dyes: minireview. **World Journal Microbiology and Biotechnology**, v. 29, p. 389–399, 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. DESA/UFMG, Belo Horizonte, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5, 2.ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 380p., 2007.

CHRISTIE, R. Colour Chemistry. Cambridge, United Kingdom: **The Royal Society of Chemistry**, 2001.

CHUDGAR, R. J. Azo Dyes. In: KIRK-OTHMER (Ed.). Encyclopedia of Chemical Technology. 5ª Edição: John Wiley & Sons, Inc., ISBN 9780471238966, 2000.

CIRIK, K.; DURSUN, N.; SAHINKAYA, E.; ÇINAR, O. Effect of Electron Donor Source on the Treatment of Cr(VI)-Containing Textile Wastewater Using Sulfate-Reducing Fluidized Bed Reactors (FBRs). **Bioresource and Technology**, v. 133, p. 414–420, 2013.

CIRNE, D. G.; VAN DER ZEE, F. P.; FDZ-POLANCO, M.; FDZ-POLANCO, F. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 93–105, 2008.

COELHO, C. A Questão Ambiental Dentro das Indústrias de Santa Catarina: Uma Abordagem para o Segmento Industrial Têxtil. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1996.

COMMISSION, E. Integrated pollution prevention and control. **Reference document on best available techniques for the textiles industry**. 2003. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf>. Acessado em: 17 de março de 2017.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 357, Brasília, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, Brasília, 2011.

COSTA, A. F. de SANTANA. Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químicos em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais no município de Toritama no estado de Pernambuco, 87 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. **Roteiro Complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. Recife, 2001. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>. Acessado em: 19 de fevereiro de 2017.

CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. **Lavanderias começam a se adequar às normas ambientais**. Recife, 2004. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/jornal1-2.pdf>. Acessado em: 05 de março de 2016.

CPRH – Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para Tipologia Têxtil**. Recife, 2005. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>. Acessado em: 19 de fevereiro de 2017.

ÇINAR, O.; DEMİRÖZ, K. Biodegradation of Azo Dyes in Anaerobic–Aerobic Sequencing Batch Reactors. *Handbook Environmental Chemical, Biodegradation Azo Dyes*, 215, 2010.

DAVIES, L. C.; PEDRO, I. S.; NOVAIS, J. M.; MARTINS-DIAS, S. Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland. **Water Res.**, v. 40, n. 10, p. 2055-2063, 2006.

DÍAZ, I.; DONOSO-BRAVO, A.; FDZ-POLANCO, M. Effect of microaerobic conditions on the degradation kinetics of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, n.21, p. 10139-10142, 2011.

DÍAZ, I.; LOPES, A.C; PÉREZ, S.I.; FDZ-POLANCO, M. Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters, **Water Science and Technology**, v. 64, n.1, p. 233–238, 2011b.

DOS SANTOS, A. B. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. 176 p. **Tese (Pós-doutorado)**. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2005.

DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and thermophilic (55 °C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1149-1157, 2004.

DOS SANTOS, A. B., BISSCHOPS, I. A. E., CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55°C) and mesophilic (30°C) anaerobic treatments. **J. Biotechnol.**, 115, 345, 2005a.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Impactos dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbico sob condições mesofílicas e termofílicas. **Eng Sanit Ambient.** 12: 102–108, 2007.

DYESTAR. German Legislation on Azo Dyes. **Ecology DyeStar**, 2000. Disponível em: <www.greenrivertech.com.tw/stand-method-pdf/rohs/azo.pdf>. Acessado em: 09 de Agosto de 2015.

DUANGMANEE, T. Micro-aeration for hydrogen sulfide removal from biogas. **(Doctor Thesis)**. Department Civil, Construction, and Environmental Engineering, Ames, Iowa, 118 p, 2009.

EL PAÍS (Madri). **Mucho empleo, enorme precariedad**. 2014. Disponível em: <elpais.com/elpais/2014/04/15/planeta_futuro/1397577261_900969.html>. Acessado em: 06 de julho de 2017.

FERRAZ, A. D. N. Tratamento de Efluente Têxtil por Reatores Sequenciais Anaeróbico/Aeróbico. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

FERRAZ, A.D.N.; KATO, M.T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. **Water Science and Technology** 64, 1581–1589, 2011.

FIELD, J. A. STAMS, A. J.; KATO, M. T.; SCHRAA, G. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. **Antonie van leeuwenhoek**, v. 67, n. 1, p. 47–77, 1995.

FIEMG. **Guia técnico Ambiental Da indústria Têxtil, 2014**. Disponível em: http://www7.fiemg.com.br/Cms_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/PDFs/FIEMG/MeioAmbiente/2014/CartilhasPublica%C3%A7%C3%B5es/FI-0054-14-CARTILHA-PRODUCAO-MAIS-LIMPA-INTRANET.pdf. Acessado em: 18 de julho de 2017.

FIGUEIREDO S. A.; LOUREIRO J. M.; BOAVENTURA R. A. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. **Water Res.**, 39: 4142–4152, 2005.

FLORENCIO, L.; JENIČEK, P.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 75, n. 5, p. 368-374, 1993.

FORGIARINI, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase (HRP), **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2006.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; SILVA, I. S.; CAVACO-PAULO, A.; DURRANT, L.R. Microaerophilic-aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative klebsiella sp. strain vn-31. **Process biochemistry**, v. 44, n. 4, p. 446–452, 2009.

GONG, R.; SUN, Y.; CHEN, J.; LIU, H.; YANG, C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, **Dyes Pigments**, 67: 175–181, 2005.

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

GUIOT, S. R.; STEPHENSON, R. J; FRIGON, J.C.; HAWARI, J. A. Single-stage anaerobic/aerobic biotreatment of resin acid-containing wastewater. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 255–262, 1998.

GUPTA, A.; FLORA, J. R. V.; GUPTA, M.; SAYLES, G. D., Suidan, M. T. Methanogenesis and Sulfate Reduction in Chemostats. I. Kinetic Studies and Experiments. **Water Resource**, v. 28, p. 781–793, 1994.

HAKIMELAHI, M.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, S.. Biological Treatment of Wastewater Containing an Azo Dye Using Mixed Culture in Alternating Anaerobic/Aerobic Sequencing Batch Reactors. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 17, p. 875-880, 2012.

HALLER, H. D. Degradation of mono-substituted benzoates and phenols by wastewater. **Journal of Water Pollution Control Federation**, 12: 2771-2777, 1978.

HASSERMER M. E. N.; DALSANO, R. L.; SENS, M. L. Processo físico-químico para indústria têxtil. **Revista Saneamento Ambiental**, n.81, p. 28–34, out, 2001.

HSUEH, C. C., CHEN, B. Y., YEN, C. Y. (2009) Understanding effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by *Aeromonas hydrophila*. **J Hazard Mater**. 167: 995-1001.

HU, T. L. Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas luteola*. **Water Science and Technology**, 43: 261-269, 2001.

HU, Y.; JING, Z.; SUDO, Y.; NIU, Q.; DU, J.; WU, J.; LI, Y. Y. Effect of influent COD/sulfate ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. **Chemosphere**, v. 130, p. 23-33, 2015.

IARC. Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, França, p. 9-38, 2010.

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial. **Têxtil e Confecção Diagnóstico**. 7 p., 2002.

JENICEK, P., KOUBOVA, J., BINDZAR, J., ZABRANSKA, J. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. **Water Science and Technology**., 62, 427–434, 2010.

JENSEN, J.; CORNETT, C.; OLSEN, C. E.; BONDESEN, S.; CHRISTENSEN, J.; CHRISTENSEN, L. A.; TJORNELUND, J.; HANSEN, S. H. Identification of oxidation products of 5-aminosalicylic acid in faeces and the study of their formation in vitro. **Biochemical Pharmacology** 45(6): 1201-9, 1993.

JOHANSEN, J. E; BAKKE, R. Enhancing hydrolysis with microaeration. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 43–50, 2006.

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

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. High tolerance of methanogens in granular sludge to oxygen. **Biotech Nol Bioeng.**, 42: 1360-1366, 1993a.

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

KHELIFI, E., GANNOUN, H., TOUHAMI, Y., BOUALLLAGUI, H., HAMDI, M. Aerobic Decolorization of the Indigo Dye Containing Textile Wastewater Using Continuous Reactors. **Journal Hazardous Materials**, v. 152, p. 683-689, 2008.

KOBAYASHI, T.; LI, Y.Y.; KUBOTA, K.; HARADA, H.; MAEDA, T.; EYU, H.Q. Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n.2, p.847–857, 2012.

KUDLICH, M.; HETHERIDGE, M. J.; KNACKMUSS, H.; STOLZ, A. Autoxidation reactions of different aromatic o-aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 896–901, 1999.

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**, v. 188, p. 56–64, 2015.

KUNZ, A.; MANSILLA, H.; DURÁN, N. A. Degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. **Environmental Technology**, v. 23, n. 8, p. 911–918, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.

LEÃO, M. M. D. *et al.* Controle ambiental da indústria têxtil: Acabamento de malhas. Belo Horizonte: Segrac, 2002.

LENS, P. N. L., VISSER, A., JANSSEN, A. J. H., HULSHOFF POL, L. W., LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Critical Reviews, Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 41–88, 1998.

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

LIBRA, J. A.; BORCHERT, M.; VIGELAHN, L.; STORM, T. Two Stage Biological Treatment of a Diazo Reactive Textile Dye and the Fate of the Dye Metabolites, *Chemosphere*, 56, p. 167–180, 2004.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Analyses of Secundari Metabolite Fate During Anaerobic-Aerobic Azo Dye Biodegradation in a Sequential Batch Reactor. *Environmental Technology*, v. 24, p. 679–686, 2003.

MA, G.; LOVE, N. G. Creating anoxic and microaerobic conditions in sequencing batch reactors treating volatile BTX compounds. *Water Science and Technology*, v. 43, n.3, p. 275–282, 2001.

MANU, B.; CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, v. 82, n. 3, p. 225-231, 2002.

MARCELINO, D.; TEIXEIRA, G.; ZAIAT, M.; GAVAZZA, S. Textile effluent treatment by sequential horizontal-flow immobilized sludge reactors. 13th World Congress on Anaerobic Digestion, IWA, Santiago de Compostela, Spain, 2013.

MENDEZ-PAZ, D., OMIL, F., LEMA, J. M. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Resource*, 39, 771–778, 2005.

MENEZES, O. L. M. P. F. de. O papel da estratégia de microaeração durante o tratamento de corante azo. 71 p. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2016.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3º ed., 1334 p., 1991.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 4º ed. Nova York, 2003.

MPPE. Ministério Público de Pernambuco. **Caruaru: lavanderias devem se adequar a legislação ambiental**, 2015. Disponível em: <http://www.mp.pe.gov.br/mppe/comunicação/noticias/3595-caruaru-lavanderias-devem-se-adequar-a-legislacao-ambiental>. Acessado em: 07 de janeiro de 2017.

MPPE. Ministério Público de Pernambuco. **Lavanderias que lançam dejetos poluentes em Caruaru serão fechadas**, 2015. Disponível em: <http://www.mppe.mp.br/mppe/comunicacao/noticias/3586-lavanderias-que-lancam-dejetos-poluente-em-caruaru-serao-fechadas>. Acessado em: 07 de janeiro de 2017.

MUSTAFA, I. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 5, p. 399-404, 2004.

MUYZER, G., STAMS, A. J. M. The Ecology and Biotechnology of Sulphate - Reducing Bacteria. **Nature Reviews: Microbiology**, Nature Publishing Group, v. 6, p. 441-454, 2008.

NAIMABADI, A.; ATTAR, H. M.; SHAHSAVANI, A. Decolorization and biological degradation of azo dye reactive red 2 by anaerobic/aerobic sequential process. Iran. **J. Environ. Health**, v. 6, n. 2, p. 67-72, 2009.

NÖRTEMANN, B.; BAUMGARTEN, J.; RAST, H. G.; KNACKMUS, H. J. Bacterial communities degrading amino- and hydroxynaphthalene-2-sulfonates. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, n. 5, p. 1195-1202, 1986.

OZDEMIR, S.; CIRIKI, K.; AKMAN, D.; SAHINKAYA A.; ÇINAR O. Treatment of Azo Dye-Containing Synthetic Textile Dye Effluent Using Sulfidogenic Anaerobic Baffled Reactor. **Bioresource and Technology**, v. 146, p. 135-143, 2013.

PANDEY, A.; SINGH, P., IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, **Int. Biodeter. Biodegrad.** (59): 73–84, 2007.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes Pigments**, 58:179–96, 2003.

PEREI, K.; RÁKHELY, G.; KISS, I.; POLYÁK, B.; KOVÁCS, K. L. Biodegradation of sulfanilic acid by *Pseudomonas paucimobilis*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 1, p. 101-107, 2001.

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**, 61: 121–139, 2004.

PRATO-GARCIA, D.; CERVANTES, F. J.; BUITRÓN, G. Azo Dye Decolorization Assisted by Chemical and Biogenic Sulfide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 462-468, 2013.

PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; ARAGÃO BÖRNER, R.; SVENSSON, B.-M.; JONSTRUP M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using a biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, 270 p. 290-299, 2015.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for removal of H₂S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

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**, v. 299, p. 453-461, 2015.

RAZO-FLORES, E.; DONLON, B.A.; FIELD, J.A.; LETTINGA, G. Biodegradability of n-substituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge. **Water Science and Technology**. 33 (3), 47–57, 1996.

RAU, J.; STOLZ, A. Oxygen-insensitive Ntoreductases NfsA and NfsB of Escherichia coli Function under Anaerobic Conditions as Lawsone-dependent Azo Reductases. **Applied Environmental Microbiology**, v. 69, p. 3448-3455, 2003.

RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.; FDZ-POLANCO, M.; STAMS, A. J.; GARCIA-ENCINA, P. A. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n.5, p.2181–2191, 2012.

SANI, R. K.; BANERJEE, U. C. Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dyestuff effluent by Kurthia sp. *Enzyme Microb Technol.* 24: 433–437, 1999.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **J Taiwan Inst Chem Eng.**, 42: 138–157, 2011.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SHEN, C.F.; GUIOT, S, R. Long term impact of dissolved O₂ on the activity of anaerobic granules. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, n.6, p. 611–620, 1996.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials** 143: 567–74, 2007.

SILVA, C. P. da. Tratamento anaeróbio de efluente têxtil: toxicidade a organismos metanogênicos e interferência dos íons sulfato e sulfeto no processo de descoloração. 161 p. **Tese (Doutorado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2016.

SILVA, G. L. da; BARROS, C. R.; REZENDE, R. B. de. Diagnóstico Ambiental das Lavanderias e Jeans de Toritama – Pernambuco. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005.

SPONZA, D. T.; IŞIK, M. Reactor Performances and Fate of Aromatic Amines through Decolorization of Direct Black 38 Dye under Anaerobic/Aerobic Sequential. **Process Biochemistry**, v., p. 35–44, 2005.

TAN, N. C. G. Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. 104p. **Tese (Doutorado)**. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.

TAN, N. C. G.; PRENAFETA-BOLDÚ, F. X.; OPSTEEG, J.L.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 6, p. 865–871, 1999.

TARTAKOVSKY, B.; MEHTA, P.; BOURQUE, J. S.; GUIOT, S. R. Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p. 5685–5691, 2011.

TRINDADE, B.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Effect of starch and ethanol as electron donors, and sulfate on the reductive decolourisation of azo dye Direct Black 22. 13th World Congress on Anaerobic Digestion, IWA, Santiago de Compostela, Spain, 2013.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.

VAN DER ZEE, F. Anaerobic azo dye reduction. Environmental Technology. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

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

VAN DER ZEE, F.P.; VILLAYERDE, S. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes – a short review of bioreactor studies. **Water Res.**, 39, 1425–1440, 2005.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAYERDE, S.; GARCIA, P. A. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, v. 98, n.3, p. 518–524, 2007.

VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A. E.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H. M.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The Contribution of Biotic and Abiotic Processes During Azo Dye Reduction in Anaerobic Sludge. **Water Resource**, v. 37, p. 3098–3109, 2003.

VYAS, B. R. M.; MOLITORIS, H. P. Involvement of an Extracellular H₂O₂- Dependent ligninolytic activity of the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in the decolorization of Remazol Brilliant Blue R. **Applied And Environmental Microbiology**, 61(11): 3919 – 3927, 1995.

YOO, E. S.; LIBRA, J.; ADRIAN, L. Mechanism of Decolorization of azo Dyes in a Anaerobic Mixed Culture. **Journal of Environment Engineering**, v. 127, p. 844-849, 2001.

YURTSEVER, A.; ÇINAR, Ö.; SAHINKAYA, E. Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 228-237, 2016.

ZHOU, W.; IMAI, T.; UKITA, M.; LI, F.; YUASA, A. Effect of limited aeration on the anaerobic treatment of evaporator condensate from a sulfite pulp mill. **Chemosphere**, v.66, p. 924–929, 2007.

ZITOMER, D, H.; SHROUT, J, D. Feasibility and benefits of methanogenesis under oxygen-limited condition. **Waste Management**, v.18, n.2, p. 107-116, 1998.