

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

MARCELO GUERRA PIRES DE CARVALHO

INTERFERÊNCIA DO SULFATO SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
SINTÉTICO EM REATORES UASB E COMPARTIMENTADO DE LEITO FIXO

RECIFE

2017

Marcelo Guerra Pires de Carvalho

INTERFERÊNCIA DO SULFATO SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
SINTÉTICO EM REATORES UASB E COMPARTIMENTADO DE LEITO FIXO

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental
Linha de Pesquisa: Tratamento de Efluentes Industriais
Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessoa
Coorientadora: Profa. Tit. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C331i Carvalho, Marcelo Guerra Pires.

Interferência do sulfato sobre o tratamento de efluente têxtil sintético em reatores UASB e
compartimentado de leito fixo / Marcelo Guerra Pires. - 2017.

101 folhas, il., tabs. e simbs.

Orientadora: Profa. Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessoa.

Coorientadora: Profa. Tit. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, 2017.

Inclui Referências, Apêndice e Anexo.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. *Direct Black 22*. 4. Aminas aromáticas. 5. Sulfato.
6. Degradação anaeróbia/microaeróbia. I. Pessoa, Sávia Gavazza dos Santos (Orientadora).
II. Santos, Maria de Lourdes Florêncio (Coorientadora). III. Título

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-326

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Marcelo Guerra Pires de Carvalho

INTERFERÊNCIA DO SULFATO SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
SINTÉTICO EM REATORES UASB E COMPARTIMENTADO DE LEITO FIXO

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tratamento de Efluentes Industriais

Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessoa

Coorientadora: Profa. Tit. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos

APROVADO, em: 12 de dezembro de 2016

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria de Lourdes Florencio dos Santos – UFPE
(coorientadora)

Prof.^a Dr.^a Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic – USP
(examinadora externa)

Prof.^a Dr.^a Luiza Feitosa Cordeiro de Souza – ASCES
(examinadora externa)

Prof. Dr. Wanderli Rogério Moreira Leite – UFPE
(examinador externo)

Prof. Dr. Mário Takayuki Kato – UFPE
(examinador interno)

AGRADECIMENTOS

Ao universo, pela conjuntura de fatores que me permitem a alegria de (con)viver, e a Jesus Cristo, pelo exemplo de humildade e solidariedade.

À minha família, na qual incluo meus parentes e amigos, por serem a força que me orienta e por serem parte de minha vida.

Aos amigos que conquistei em Pernambuco, no LSA e no LEA, obrigado pelo carinho, afeto e ajuda que tornaram possível a conclusão desse trabalho. Até breve! Amigos do Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Alagoas e Bahia. Espero vocês no Piauí também! Desejo que sejam muitos os nossos reencontros.

Ao Instituto Federal do Piauí (IFPI) que, por ter promovido o programa de Doutorado Interinstitucional (DINTER) em Engenharia Civil com a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), me proporcionou a conquista dessa etapa.

Ao Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, por ter realizado o DINTER em Engenharia Civil, especialmente aos servidores da Pós-graduação em Engenharia Civil. Obrigado pela eficiência e obstinação para consecução de todas as etapas desenvolvidas, necessárias para essa minha conquista.

Aos professores Lourdinha Florêncio, Mário Kato e Roberto Azevedo, obrigado pela paciência e compreensão, imprescindíveis para essa minha conquista.

À professora Sávia Gavazza pelo exemplo de humanidade, competência, seriedade e maestria que desenvolve na sua vida e em seu trabalho. Muito obrigado pela paciência, compreensão e preocupação a mim dispensados.

À FACEPE (Processo APQ-0966-3.07/10), ao CNPq (Processo 552308/2011-0) e à FINEP (Processo 01.14.0128.00) pelo apoio financeiro ao desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Dois sistemas em escala de bancada para tratamento biológico de efluente têxtil sintético foram operados, em escala de bancada, para avaliar a interferência do sulfato na eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e do corante azo *Direct Black 22* (DB22), bem como, na formação e degradação de aminas aromáticas, que são subprodutos tóxicos da degradação de corantes azo. O primeiro sistema era composto por dois reatores UASB, alimentados com efluente têxtil sintético, sendo um deles com adição de sulfato ($DQO/sulfato > 7$). No segundo sistema, o tratamento era realizado em dois estágios (anaeróbio/microaerado) em reator compartimentado de leito fixo (RLF), para distintas relações DQO/sulfato afluente ($4,8 \pm 0,2$ e $0,8 \pm 0,1$). Para o primeiro sistema, não se observou diferença entre as eficiências médias de remoção de DQO e DB22 entre os reatores UASB alimentados com ($89 \pm 8\%$ para DQO e $58 \pm 8\%$ para DB22) e sem adição de sulfato ($86 \pm 4\%$ para DQO e $60 \pm 7\%$ para DB22). Enquanto no RLF, quando a relação DQO/sulfato foi alterada de 4,8 para 0,8, a eficiência de remoção de DQO diminuiu de 78 ± 9 para $71 \pm 10\%$ no compartimento anaeróbio e de 83 ± 6 para $78 \pm 6\%$ no compartimento microaerado, e a eficiência de remoção de DB22 aumentou de 38 ± 11 para $72 \pm 6\%$ no compartimento anaeróbio e de 56 ± 7 para $75 \pm 7\%$ no compartimento microaerado). A configuração do RLF proporcionou acúmulo de sulfeto e queda do potencial de oxirredução (ORP) no compartimento microaerado prejudicando a degradação de aminas aromáticas, que só foram completamente degradadas para ORP maiores que -218 mV e concentração de sulfeto de até 30 mg HS^-/L . O RLF também promoveu o tratamento de efluente têxtil com capacidade de remoção de sulfato de 30 ± 15 e $49 \pm 26\%$ para as relações DQO/sulfato 4,8 e 0,8, respectivamente, bem como, a degradação de aminas aromáticas para ambas relações DQO/sulfato.

Palavras-chave: Efluente têxtil. *Direct Black 22*. Aminas aromáticas. Sulfato. Degradação anaeróbia/microaeróbia

ABSTRACT

Two bench-scale systems for biological treatment of synthetic textile effluent were used to evaluate the interference of sulphate on the removal efficiency of chemical oxygen demand (COD) and azo dye *Direct Black 22* (DB22), as well as in the formation and degradation of aromatic amines, which are toxic by-products of the azo dyes degradation. The first system was carried out with two UASB reactors, filled with synthetic textile effluent, one of them with sulphate supplementation (DQO/sulfato > 7). In the second system, the treatment was performed in a two-stages (anaerobic/micro aerated) using a compartmentalized fixed bed reactor, for different COD/sulphate influent ratios (4.8 ± 0.2 and 0.80 ± 0.1). For the first system, there was no difference between the average of COD and DB22 removal efficiencies between the UASB reactors fed with ($89 \pm 8\%$ for COD and $58 \pm 8\%$ for DB22) and without addition of sulphate ($86 \pm 4\%$ for COD and $60 \pm 7\%$ for DB22). In the compartmentalized fixed bed reactor, when the COD/sulphate ratio was altered from 4.8 to 0.8, COD removal efficiency decreased from 78 ± 9 to $71 \pm 10\%$ in the anaerobic compartment and from 83 ± 6 to $78 \pm 6\%$ in the micro aerated compartment, and the DB22 removal efficiency increased from 38 ± 11 to $72 \pm 6\%$ in the anaerobic compartment and from 56 ± 7 to $75 \pm 7\%$ in the micro aerated compartment. The bed fixed reactor configuration provided sulphide accumulation and decrease of the redox potential (ORP) in the micro aerated compartment, impairing the degradation of aromatic amines, which were only completely degraded when ORP higher than -218 mV and sulphide concentration up to 30 mg HS^-/L were applied. The RLF also promoted the treatment of textile effluent with sulphate removal capacity of 30 ± 15 and $49 \pm 26\%$ for COD/sulphate ratios 4.8 and 0.8, respectively, as well as the degradation of aromatic amines for both CDO/sulphate ratios.

Keywords: Textile effluent, *Direct Black 22*. Aromatic amines. Sulphate, Anaerobic/micro aerobic degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Fórmulas estruturais de alguns corantes azo.	21
Figura 3.2 - Hipótese para descoloração de corantes azo por bactérias [* Azoredutase, FAD, FMN ou Riboflavina; ** Enzimas liberadoras de elétrons (ou $e^- + H^+$) de complexos de carbono orgânico.	25
Figura 4.1 – Configuração do sistema para reatores UASB (medidas em mm).....	32
Figura 4.2 – Fórmula estrutural do corante azo <i>Direct Black 22</i> (C. I. 35435).....	34
Figura 4.3 – Varredura em espectro UV/Vis de solução de corante com 1 g DB22/L.	37
Figura 4.4 – Configuração do sistema para RLF (medidas em mm).....	38
 Figura 5.1 – Eficiência de remoção de DQO dos reatores R1 (●) e R2 (▲) durante o E1.	43
Figura 5.2– Concentrações de DB22 afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.	46
Figura 5.3 – Concentração de sulfato afluente (▲) e efluente (△) do R2 durante E1.	48
Figura 5.4– Concentrações de NH_3^- afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.	50
Figura 5.5– Alcalinidades parciais afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.	51
Figura 5.6 – AGVs afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.....	52
Figura 5.7 – DQO no afluente (●), no P2 (▲), à saída da câmara anaeróbia, e no P4 (■), à saída da câmara microaerada, durante o E2.....	54
Figura 5.8 – Concentração de DB22 afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.	59
Figura 5.9 – Amostras centrifugadas do afluente, do P2 e do P4 (da esquerda para a direita).60	
Figura 5.10 – Concentrações de $S-HS^-$ (●) e de DB22 (+) no P2 durante o E2F2.....	61
Figura 5.11 – Concentrações de $S-SO_4^{2-}$ afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2...64	
Figura 5. 12 – Concentrações de $S-HS^-$ afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2....66	
Figura 5.13 – Absorbâncias para o afluente (contínua), P2 (pontilhada) e P4 (tracejada) durante o E2F1.	69
Figura 5.14 – Absorbâncias para o afluente (contínua), P2 (pontilhada) e P4 (tracejada) durante E2F2.	70
Figura 5.15 – Concentrações de AGV afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.	72
Figura 5.16 – (●) ORP e (○) OD no P2 durante o E2.....	73
Figura 5.17 – (●) ORP e (○) OD no P4 durante o E2.....	73

Figura 5.18 – Pontos de amostragem do RLF.	75
Figura 5.19 – Variação da DQO, DB22, S-HS ⁻ , S-SO ₄ ⁻² , ORP, OD e pH ao longo do reator, durante operação com injeção de ar.	76
Figura 5.20 – Balanço de enxofre nas formas de (■) sulfato e (□) sulfeto por ponto de amostragem.....	77
Figura 5.21 – Precipitação de enxofre no meio suporte da zona microaerada (esquerda) e aderido às paredes acima do nível d'água (direita).	78
Figura 5.22 – Absorbâncias entre 200 e 300 nm para P1 (contínua), P2 (pontilhada), P3 (tracejada), P4 (traço e ponto) e P5 (traço e dois pontos), sob condições adequadas de funcionamento.	79
Figura 5.23 – Variação da DQO, DB22, S-HS ⁻ , S-SO ₄ ⁻² , ORP, OD, pH ao longo do reator, sem fornecimento de ar.	80
Figura 5.24 – Absorbâncias entre 200 e 300 nm para P1 (contínua), P2 (pontilhada), P3 (tracejada), P4 (traço e ponto) e P5 (traço e dois pontos), sem aeração.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Algumas reações envolvidas durante a digestão anaeróbia da MO e na redução química do corante azo pelo sulfeto.	28
Tabela 4.1 – Composição da solução de macronutrientes (Adaptada de Florêncio et al., 1993).....	32
Tabela 4.2 – Composição da solução de micronutrientes (Adaptada de Florêncio et al., 1993).	33
Tabela 4.3 – Valores médios de DQO, COV e DQO/sulfato por reator e por fase durante o E1	35
Tabela 4.4 – Parâmetros, métodos analíticos e referências dos métodos durante o E1.....	36
Tabela 4.5 – Valores de DQO e DQO/SO ₄ ⁻² por fase durante o E2.	39
Tabela 4.6 – Parâmetros, métodos analíticos, referências dos métodos e frequências das análise durante E2.....	40
Tabela 5.1 – Valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético, durante o E1.....	42
Tabela 5.2 – Valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético.	53

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Afluente sintético afluente aos reatores
AGV – Ácidos graxos voláteis
ATP – Adenosina trifosfato
BPM – Bactérias produtoras de metano
BRS – Bactérias redutoras de sulfato
CAA – Centro Acadêmico do Agreste
COT – Carbono orgânico total
COV – Carga orgânica volumétrica
DB22 – Corante azo *Direct Black 22*
DQO – Demanda química de oxigênio
DQO/sulfato – Relação entre a DQO e a concentração de sulfato
E1 – Experimento 1
E1F1 – Fase 1 do Experimento 1
E1F2 – Fase 2 do Experimento 1
E1F3 – Fase 3 do Experimento 1
E2 – Experimento 2
E2F1 – Fase 1 do Experimento 2
E2F2 – Fase 2 do Experimento 2
LEA – Laboratório de Engenharia Ambiental
MO – Matéria orgânica
NAD(P)⁺ – Dinucleótido de nicotinamida adenina e fosfato oxidado
NADP(H) – Dinucleótido de nicotinamida adenina e fosfato reduzido
NADH – Dinucleotídeo de nicotinamida e adenina reduzido
OD – Oxigênio dissolvido
ORP – Potencial de oxirredução
Pn – Ponto no de amostragem do reator compartimentado de leito fixo
PCA-PE – Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco
pH – potencial hidrogeniônico
POA – Processos oxidativos avançados
R1 – Reator UASB utilizado no Experimento 1, alimentado sem adição de sulfato de sódio
R2 – Reator UASB utilizado no Experimento 1, alimentado com adição de sulfato de sódio
RBS – Reator em batelada sequencial

RLF – Reator compartimentado de leito fixo

S-sulfato – Enxofre na forma de sulfato (S-SO_4^{-2})

S-sulfeto – Enxofre na forma de sulfeto (S-HS^-)

TDH – Tempo de detenção hidráulico

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

- N=N- – Ligação dupla conjugada entre nitrogênios (azo)
- C=C- – Ligação dupla conjugada entre carbonos
- C=N- – Ligação dupla conjugada entre carbono e nitrogênio
- C=O- – Ligação dupla conjugada entre carbono e oxigênio
- NO₂ – Dióxido de nitrogênio
- NH₃ – Amônia
- COOH - Ácido carboxílico
- SO₃H – Ácidos sulfônicos
- OH – Hidroxilas
- H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
- Fe(II) – Óxido de ferro
- NH₂ – Radical amino
- Fe²⁺ – Radical amino
- H₂S – Sulfeto de hidrogênio
- SO₄⁻² – Sulfato
- E₀' – Potencial de oxiredução
- V – Volt
- ΔG⁰' – Energia livre
- kJ/e⁻ – Kilojoule por elétron
- H₂ – Hidrogênio
- HCO₃⁻ – Bicarbonato
- H⁺ – Íons hidrogênio
- HS⁻ – Sulfeto de hidrogênio
- CH₄ – Metano
- H₂O – Água
- CH₃COO⁻ – Ácido acético
- O₂ – Oxigênio
- S⁰ – Enxofre elementar
- SO₃²⁻ – Sulfito
- NH₄Cl – Cloreto de amônio
- K₂HPO₄ . 3H₂O – Fosfato de potássio diabásico
- MgSO₄ . 7H₂O – Sulfato de magnésio hepta-hidratado

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de cálcio dihidratado

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de ferro tetrahidratado

H_3BO_3 – Ácido bórico

ZnCl_2 – Cloreto de zinco

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de manganês tetrahidratado

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de cobre dihidratado

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – Molibdato de amônio tetrahidratado

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de alumínio hexahidratado

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de cobalto hexahidratado

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de níquel hexahidratado

$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Selenito de sódio pentahidratado

NaHCO_3 – Bicarbonato de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Célsius

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{13}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$ – Corante tetra-azo *Direct Black 22* (C. I. 35435; CAS 6473-13-8)

NaOH – Hidróxido de sódio

HCl – Ácido clorídrico

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo

S-HS^- – Enxofre na forma de sulfeto

S-SO_4^{-2} – Enxofre na forma de sulfeto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVO	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Indústria têxtil – efluentes coloridos	19
3.2	Corantes Azóicos	20
3.3	Tecnologias de tratamento	21
3.3.1	Tratamento biológico	23
3.4	Descoloração reductiva de corantes azóicos	23
3.4.1	Degradação de aminas aromáticas	26
3.4.2	Interferência do Sulfato	27
3.4.3	Outros aspectos intervenientes	29
4	METODOLOGIA	31
4.1	Experimento 1 (E1)	31
4.1.1	Reatores UASB	31
4.1.2	Efluente sintético.....	32
4.1.2.1	<i>Solução de corante</i>	33
4.1.2.2	<i>Solução de amido de milho</i>	34
4.1.3	Fases de operação	35
4.1.4	Métodos analíticos.....	35
4.2	Experimento 2 (E2)	37
4.2.1	Reator compartimentado de leito fixo (RLF)	37
4.2.2	Fases de operação	38
4.2.2.1	<i>Variação da DQO, DB22, S-HS⁻, S-SO₄⁻², ORP, OD e pH ao longo do reator</i>	39
4.2.3	Métodos analíticos.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1	Experimento 1 (E1)	42
5.1.1	Caracterização do efluente sintético.....	42
5.1.2	DQO	42
5.1.3	Corante azo DB22	46
5.1.4	Sulfato	48

5.1.5	Amônia, Alcalinidade e AGV	50
5.1.6	pH e ORP.....	52
5.2	Experimento 2 (E2)	53
5.2.1	Caracterização do efluente sintético.....	53
5.2.2	DQO	53
5.2.3	Corante azo DB22	58
5.2.4	Enxofre	63
5.2.5	Aminas aromáticas	68
5.2.6	AGV	71
5.2.7	ORP e OD.....	72
5.3	Variação da DQO, DB22, S-HS-, S-SO₄-2, ORP, OD e pH ao longo do reator .	74
5.3.1	Pontos de amostragem.....	74
5.3.2	Operação com injeção de ar	75
5.3.3	Operação sem injeção de ar.....	80
6	CONCLUSÕES.....	83
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE	93
	ANEXO	95

1 INTRODUÇÃO

Os números relativos aos investimentos, faturamentos e empregos gerados pela indústria têxtil e de confecções ressaltam a importância deste setor para a economia mundial. Entretanto, merece cada vez mais destaque seu saldo negativo sobre o meio ambiente, tendo em vista a grande quantidade de produtos químicos utilizados ao longo de toda a cadeia produtiva, dentre os quais destacam-se os corantes utilizados na etapa de tingimento dos tecidos.

Isto porque, além do grande consumo de água no setor, apenas uma parcela dos corantes utilizados fixa-se ao tecido, enquanto a fração restante segue no efluente industrial, necessitando de tratamento adequado antes de sua disposição final.

Apesar dos tratamentos físico-químicos convencionais apresentarem bons resultados de descoloração do efluente, uma vez que proporcionam a transferência de massa da fase líquida para a sólida, grande quantidade de lodo é gerada com elevada concentração de corantes que necessitam de tratamento posterior. Ademais, o lodo tratado necessita ser transportado até sua disposição final, geralmente os aterros sanitários, implicando na diminuição de sua vida útil, ou incineração. Os sistemas biológicos de tratamentos, como se desenvolvem a partir da reprodução e aceleração de processos da natureza, tendem a promover menos impactos negativos ao meio ambiente e a serem mais econômicos e eficientes do que os físico-químicos.

Dentre as diversas técnicas de tratamento biológico, os sistemas compostos por uma fase anaeróbia seguida por outra aeróbia têm se mostrado promissores para o tratamento de efluentes têxteis, pela possibilidade de remover o corante e degradar seus subprodutos tóxicos, notadamente as aminas aromáticas. Assim, muitos estudos são desenvolvidos em busca de elucidar os diversos processos químicos e biológicos que regem a descoloração reductiva dos corantes e a degradação subsequente dos produtos gerados.

No que tange ao tratamento biológico de corantes azo em ambientes anaeróbios, a interferência da presença de sulfato é controversa, uma vez que tanto o sulfato como a ligação azo ($-N=N-$) são aceptores de elétrons no processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica. Assim, teoricamente, a presença de sulfato prejudica a remoção de cor.

Para remoção da matéria orgânica pela via de redução do sulfato a sulfeto são necessários 8 ϵ (oito elétrons). Como uma molécula de oxigênio tem a capacidade de ceder 4 ϵ (quatro elétrons), são necessárias 2 (duas) moléculas de oxigênio para remover a mesma demanda química de oxigênio (DQO) que é removida por 1 (um) mol de sulfato. Então, teoricamente, para promover remoção da DQO é necessário que a relação entre as massas de DQO e de sulfato seja, no mínimo, 0,67

Tendo em vista que as reações de redução do sulfato são termodinamicamente favoráveis, os elétrons são, preferencialmente, transferidos para o sulfato. Logo, para relações DQO/sulfato próximas à 0,67, ou seja, numa condição de escassez de matéria orgânica, a degradação do corante é prejudicada a favor da redução de sulfato. De outro modo, a remoção da cor é favorecida quando houver elétrons disponíveis em quantidades suficientes para o sulfato e o corante

Porém, o sulfeto gerado pode contribuir para remoção química do corante. Assim, entre outros aspectos, a eficiência de remoção de corante na presença de sulfato depende, dentre outros fatores, das concentrações de matéria orgânica, sulfato e sulfeto

De modo semelhante, os aspectos envolvidos na degradação das aminas aromáticas em ambiente aeróbio e microaeróbio ainda não foram elucidados. Esse estudo visa verificar, a partir da operação de reatores UASB e de reator compartimentado de leito fixo (RLF), em escalas de bancada, alimentados por efluentes sintéticos de indústria têxtil, aspectos inerentes à degradação de corantes e de aminas aromáticas, na presença de sulfato.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliar a interferência do sulfato sobre o tratamento de efluente têxtil sintético quanto à remoção de matéria orgânica, de corante aromático tetra-azo DB22, e de formação e degradação de aminas aromáticas, em reatores UASB e compartimentado de leito fixo, em escala de bancada.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a interferência do sulfato na eficiência de remoção de DQO nos processos de digestão anaeróbia;
- Avaliar se a redução biológica do sulfato interfere no processo de descoloração redutiva do corante DB22;
- Avaliar a formação de aminas aromáticas para as relações DQO/sulfato afluentes de 4,8 e 0,80;
- Avaliar a degradação das aminas aromáticas em ambiente microaerado para as relações DQO/sulfato afluentes de 4,8 e 0,8.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria têxtil – efluentes coloridos

Em 2015, o setor têxtil e de confecção teve faturamento de US\$ 53,6 bilhões, confeccionou 9,8 bilhões de peças e gerou 1,6 milhão de empregos em 33 mil empresas espalhadas pelo país. O Brasil possui o quinto maior polo de indústria têxtil do mundo, é o segundo maior produtor de denim e o terceiro na produção de malhas (ABIT, 2016). Em Pernambuco, o Polo de Confecções do Agreste (PCA-PE) emprega 130 mil pessoas em 19 mil unidades de produção, sendo o segundo maior polo de confecções brasileiro (SEBRAE-PE, 2012).

Apesar dos grandes benefícios econômicos gerados pelo setor têxtil, graves problemas ambientais estão a ele associados (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). Em Pernambuco, o tingimento de jeans, uma das principais atividades do Polo de Confecções do Agreste/PCA, além de utilizar grandes volumes de água (cerca de 50 a 300 m³/mês em uma lavanderia de porte médio), gera efluentes com alta concentração de cor, matéria orgânica, sulfato e substâncias tóxicas (FERRAZ JR et al., 2011).

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil é caracterizada não só pelo consumo de água, mas também pela variedade e complexidade dos produtos químicos utilizados na fabricação têxtil, no tingimento e em processos de acabamento. Assim, os efluentes da indústria têxtil contêm altas concentrações de produtos químicos, tais como ácidos, ceras, gorduras, sais, ligantes, espessantes, uréia, surfactantes, agentes redutores biologicamente difíceis de degradar ou até mesmo auxiliares inertes (SARAYU; SANDHYA, 2011).

A composição da solução de banho para tingimento de tecidos contém corantes reativos hidrolisados, quantidades substanciais de substâncias alcalinas (carbonato de sódio) e de elevada concentração de cloreto de sódio (BALAMURUGAN et al., 2011).

A utilização de corantes em larga escala na indústria têxtil é preocupante pelo seu potencial de liberação para o meio ambiente por meio da descarga de águas residuais (CERVANTES et al., 2007), especialmente pela baixa fixação dos corantes às fibras. Isso ocorre porque as diferentes classes de corantes apresentam variação quanto aos níveis de fixação em relação aos tipos de fibra e processos de tingimentos empregados, entre 50 a 100% para Fahmi e Rahmat (2010), 50 a 80% para van der Zee et al. (2002), e 85 a 90% para Franciscon et al. (2009).

Os corantes e pigmentos são fabricados para serem quimicamente estáveis, e são altamente persistentes em ambientes naturais (CERVANTES et al., 2007; CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). A liberação de compostos no ambiente é indesejável, não só por causa da sua

cor, mas também porque muitos corantes azo e seus produtos de degradação são tóxicos ou mutagênicos para a vida aquática (VAN DER ZEE, 2002). O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente representa não somente um grande impacto ambiental, como também um problema de saúde pública, devido à natureza carcinogênica dos corantes presentes (DOS SANTOS et al., 2007). Para Fahmi e Rahmat (2010), estas águas residuais não só são tóxicas para o mundo biológico, mas também têm uma cor escura, que bloqueia a penetração da luz do sol, atrapalhando a realização de fotossíntese pelas algas, contribuindo para diminuir a disponibilidade de oxigênio dissolvido para a comunidade aquática.

Além do corante, cabe destacar que em efluentes de processamento textil, geralmente, o sulfato é um aditivo 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 ditionito (VAN DER ZEE et al., 2003).

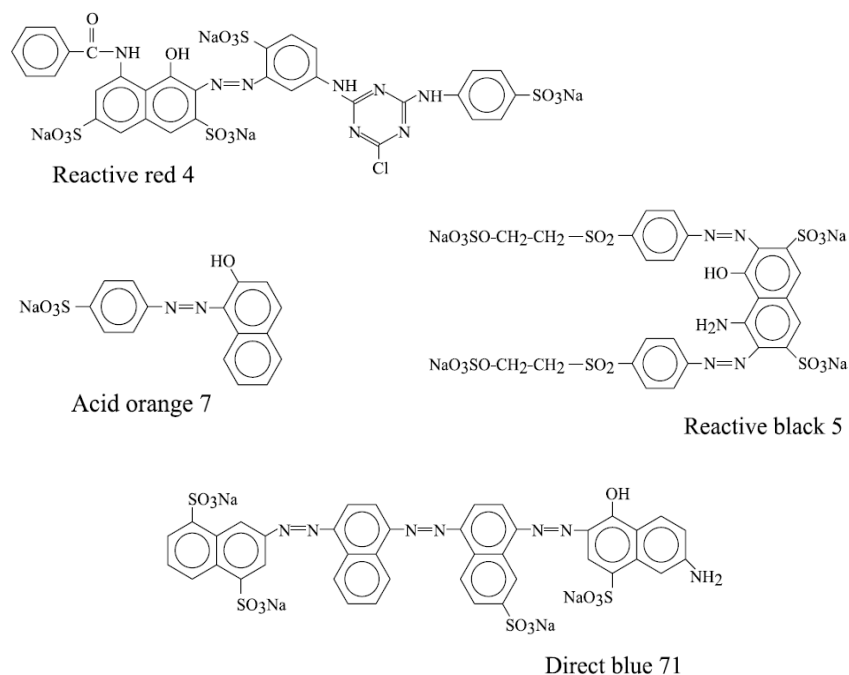
3.2 Corantes Azóicos

Corantes são estruturas químicas que contêm cromóforos, que são sistemas de elétrons deslocados por duplas ligações conjugadas, e auxocromos, que são grupos de átomos ou radicais positivos que podem causar ou intensificar a cor do cromóforo por meio da alteração da energia total do sistema de elétrons. Os cromóforos mais usuais são $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ e anéis quinóides; já os auxocromos mais usuais são $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-OH$ (VAN DER ZEE, 2002; SARAYU; SANDHYA, 2011).

Aproximadamente 75% dos corantes descarregados pelas indústrias de processamento têxtil na Europa pertencem às classes reativa (36%), ácida (25%) e direta (15%), todas as quais são classes compostas principalmente por corantes azo (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011). A maioria (60-70%) dos corantes aplicados nas indústrias têxteis são compostos do tipo azo (CERVANTES et al., 2007). Os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes comerciais (FAHMI; RAHMAT, 2010). Os corantes azo representam 60 a 70% de todos os corantes têxteis produzidos e é o cromóforo mais comum de corantes têxteis reativos (CARLIELL, et al., 1995).

A estrutura química dos corantes azoicos é formada por compostos aromáticos ligados entre si por cromóforos tipo azo ($-N=N-$). Na Figura 3.1 observam-se fórmulas estruturais de alguns corantes azo.

Figura 3.1 – Fórmulas estruturais de alguns corantes azo.



Fonte: van der Zee et al. (2001).

O número de corantes utilizados na indústria têxtil é de aproximadamente 10.000 (FAHMI; RAHMAT, 2010; VAN DER ZEE, 2002). Corantes azo podem entrar no ambiente a partir de seus próprios processos de fabricação, mas as rotas mais expressivas incluem a sua utilização em setores industriais subsequentes, tais como têxteis, papel, plásticos, alimentos e medicamentos, para colorir ou a produção de tintas e vernizes (PINHEIRO et al., 2004).

Os compostos azo podem ser anaerobiamente reduzidos nos sedimentos de corpos aquáticos, consequentemente produzindo aminas potencialmente cancerígenas que se espalham no ecossistema, podendo causar problemas de saúde humana, tais como náuseas, hemorragia, ulceração da pele e membranas mucosas, e causar graves danos para os rins, o sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central (SARAYU; SANDHYA, 2011).

3.3 Tecnologias de tratamento

Nos últimos anos, a legislação ambiental e o aumento do custo da água fizeram com que o tratamento e reutilização de efluentes de tingimento tenham se tornado cada vez mais atraentes para a indústria têxtil (MAIER et al., 2004).

Efluentes da indústria têxtil são comumente tratados por métodos químicos denominados de processos oxidativos avançados (POA), que consistem em oxidar compostos

orgânicos por agentes oxidantes, como o ozônio, H_2O_2 e luz UV; mas esses processos podem não satisfazer o padrão de lançamento de efluentes e os custos são relativamente elevados (FAHMI; RAHMAT, 2010).

Corantes azo podem ser reduzidos quimicamente, por exemplo, por Fe(II), outros sais inorgânicos ou orgânicos. O tratamento com base na redução química, no entanto, geralmente conduz a um aumento indesejável na salinidade, na DQO e na produção de lodo (LIBRA et al., 1997).

Técnicas de tratamento físico-químicos são eficazes para a remoção de cor, mas despendem mais energia e também concentram a poluição em sedimentos sólidos ou líquidos com necessidade de tratamento adicional ou disposição final apropriada (SHAW et al., 2002).

Comparado com métodos físico-químicos, os processos biológicos receberam mais interesse devido à sua relação custo-eficácia (GURULAKSHMI et al., 2008; TÜRGAY et al., 2011), menor produção de lodo (GURULAKSHMI et al., 2008) e reproduzem processos que ocorrem na natureza.

Devido às diversas opções, dentro das classes de corantes, que são utilizados no tingimento da indústria têxtil, um método de tratamento geral totalmente eficaz ou uma combinação de métodos ainda não está definido. De modo que a capacidade dos microrganismos para efetuar a descoloração de corantes específicos tem recebido muita atenção (LI; GUTHRIE, 2010).

O tratamento por fungos é limitado, especialmente, devido aos seus tempos de ciclo de crescimento serem superiores aos das bactérias e à complexidade dos efluentes têxteis, que são extremamente variáveis em composição, dificultando a adaptação dos fungos, que requerem ambientes mais controlados para adaptação; de modo contrário, a redução bacteriana da ligação azo é geralmente inespecífica frente à variedade da composição dos efluentes e é normalmente mais rápida que a promovida pelos fungos (FRANCISCON et al., 2009). Fungos decompositores de madeira foram capazes de descolorir corantes azo usando *peroxidases* ou *laccases*, mas o tratamento de efluentes por meio de fungos é mais demorado e menos eficiente quanto à remoção de cor do que o tratamento pela ação de bactérias (GURULASHMI et al., 2008).

Por outro lado, as bactérias possuem maior facilidade de desenvolvimento de culturas, uma vez que crescem mais rapidamente do que os fungos, além do que são mais passíveis de manipulações genéticas moleculares e são capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos cloridos e outros, como petróleo, e de mineralizar produtos químicos, usando-os como fonte de

carbono e energia (BALAMURUGAN et al., 2011). Aplicações bem-sucedidas em grande escala foram relatadas para sistemas de tratamento que combinam consórcios bacterianos sob condições anaeróbias e aeróbias (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

Geralmente a degradação do poluente é mais frequentemente atingida por consórcios de organismos ativos, ao invés de uma única espécie. A escolha pela adoção de uma espécie específica no campo de aplicação efetivo mostra-se com capacidade limitada para alcançar tratamento eficiente, especialmente quando se considera a competição com populações nativas, que são bem aclimatadas ao ambiente existente (SARAYU; SANDHYA, 2011).

Por todo o exposto, pode-se dizer que processos de tratamento biológico são simples e econômicos, assim, têm potenciais aplicações para o tratamento de efluentes coloridos de indústrias têxteis e de corantes (NIGAM et al., 1996); que a descoloração microbiana é vista como um método de baixo custo para a remoção de corantes do meio ambiente (LI; GUTHRIE, 2010); e que a digestão anaeróbia de efluentes têxteis é uma técnica muito promissora, uma vez que reproduz os ambientes naturais (BALAMURUGAN et al., 2011).

3.3.1 Tratamento biológico

Para a degradação completa dos corantes azo e de seus subprodutos aromáticos, são necessários dois estágios de tratamento distintos: no primeiro estágio, sob condições anaeróbias, ocorre a descoloração redutiva do corante pela clivagem das ligações azo; no segundo estágio, que se desenvolve em condições aeróbias ou microaeróbias, promove-se a degradação das aminas aromáticas.

3.4 Descoloração redutiva de corantes azóicos

A descoloração redutiva da ligação azo ocorre em ambientes reduzidos mediada por bactérias facultativas, anaeróbias obrigatórias ou microaerofílicas. Na primeira fase do tratamento, a molécula de corante é clivada na ligação azo por redução bioquímica, conduzindo à formação de aminas aromáticas, na qual o corante participa como aceptor de elétrons (SANDHYA, et al., 2005).

A vantagem da redução anaeróbia de corantes azo é que a depleção de oxigênio é facilmente suportada em culturas microaerofílicas, permitindo assim que bactérias estritamente anaeróbias, anaeróbias facultativas e microaerofílicas Coexistam em um mesmo meio (FRANCISCON et al., 2009).

A redução anaeróbia dos corantes azo, como o primeiro estágio da degradação completa de corantes azo, tem sido intensamente estudada, e a maioria dos investigadores concorda que este é um processo não específico e presumivelmente extracelular, em que redutores equivalentes de origem biológica ou química são transferidos para o corante.

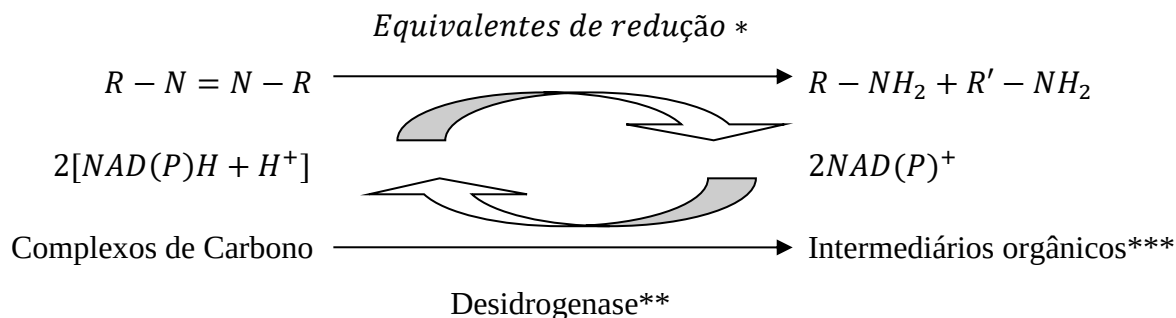
Vários estudos têm mostrado o potencial de aplicação dos sistemas anaeróbios para promover a redução de corantes azo em efluentes coloridos. No entanto, a literatura que descreve os mecanismos implicados na redução de corantes azo não é suficiente para esclarecer todos os aspectos biológicos e abióticos envolvidos.

A descoloração redutiva dos corantes azo compreende mecanismos diferentes. A distinção pode ser feita entre a redução enzimática direta do corante azo e a redução indireta dos corantes azo catalisada por mediadores redox. Para além destes mecanismos, é também possível que os corantes azo sejam quimicamente reduzidos por redutores biogênicos a granel, como sulfeto (VAN DER ZEE, 2002).

A redução direta consiste na transferência de elétrons da matéria orgânica (MO) para as ligações azo, por meio de enzimas, durante o catabolismo bacteriano, ligado à geração de ATP (GURULAKSHMI et al., 2009). Assim as enzimas transferem os equivalentes de redução provenientes da oxidação de substratos orgânicos para as ligações azo. Enzimas que catalisam a redução de corantes azo podem ser tanto enzimas específicas (*azoredutases*) quanto enzimas não específicas (que catalisam a redução de uma vasta gama de compostos, incluindo os corantes azóicos) (VAN DER ZEE, 2002), o que torna a descoloração redutiva um processo preponderantemente biológico não específico.

Outros cofatores enzimáticos reduzidos têm sido apontados como capazes de reduzir diretamente os corantes azo. Os equivalentes de redução gerados pela oxidação de substratos auxiliares (complexos orgânicos de carbono doadores de elétrons) via NAD(P)^+ (dinucleótido de nicotinamida adenina e fosfato) reduzem a ligação azo, para formar aminas aromáticas como metabólitos sem cor (YOO et al., 2001), conforme Figura 3.2.

Figura 3.2 - Hipótese para descoloração de corantes azo por bactérias [* Azoredutase, FAD, FMN ou Riboflavina; ** Enzimas liberadoras de elétrons (ou $e^- + H^+$) de complexos de carbono orgânico.



Fonte: (Adaptado de Yoo et al., 2001)

Simplificadamente, os equivalentes de redução obtidos pela oxidação do substrato através de NAD(P)H reduzem a ligação azo, para formar as aminas aromáticas e, assim, a solução de descoloração (LIBRA et al., 1997).

A hipótese em vigor para a descoloração de corantes azo, sob condições anaeróbias, é a redução dos corantes azo através de enzimas *redutases*, que têm principalmente as flavoproteínas ($FMNH_2/FADH_2$) como cofatores (RAFII et al., 1990). No entanto, o mecanismo preciso de redução anaeróbia da ligação azo ainda não é totalmente compreendido (FRANCISCON et al., 2009). Sugere-se que a redução anaeróbia microbiana do corante azo está ligada à cadeia de transporte de elétrons, sendo, portanto, uma forma de respiração anaeróbia (HONG et al., 2007).

A presença de oxigênio normalmente inibe a atividade de redução da ligação azo, uma vez que a respiração aeróbia pode dominar a utilização do NADH (dinucleotídeo de nicotinamida e adenina), impedindo, assim, a transferência de elétrons do NADH às ligações azo (CHANG; LIN, 2001). A aplicação do tratamento aeróbio de corantes azo com bactérias geralmente resulta em baixa eficiência, pois o oxigênio é um aceptor de elétrons mais eficiente do que os corantes azo (GURULAKSHMI et al., 2008).

Maier et al. (2004) relataram que, em soluções contendo NADH, *azoredutase* e corante, antes de ocorrer a descoloração, o oxigênio foi totalmente consumido, e que a atividade da enzima *azoredutase* foi medida na ausência de oxigênio, indicando que atividade enzimática de redução do corante só foi observada em soluções livres de oxigênio.

Por outro lado, a descoloração química de corantes azo implica numa redução pelos produtos finais do catabolismo bacteriano, não ligado à geração de ATP (redução da ligação azo por redução de compostos inorgânicos tais como o Fe^{2+} ou H_2S , que são formados como o

produto final de certas reações metabólicas bacterianas anaeróbias) (GURULAKSHMI et al., 2008).

A redução de corantes azo pode resultar de um processo biológico devido a reações enzimáticas ou de reações químicas com redutores, principalmente, devida ao sulfeto (VAN DER ZEE et al., 2003). Desde que o lodo contenha elevada concentração de sulfeto quimicamente ativo, ambas as atividades do lodo, química e biológica, podem promover a degradação do corante azo (VAN DER ZEE et al., 2002), sob condições anaeróbias ou microaerofílicas.

Assim, os mecanismos de descoloração dos corantes azoicos incluem: i) a redução específica de corantes azo por enzimas *redutases*; ii) a redução inespecífica por transportadores de elétrons a partir das vias metabólicas celulares (flavinas, quinonas), eventualmente acelerada por mediadores redox externos (naftoquinonas, substâncias húmicas); e iii) a redução química por oxidação do sulfeto gerado no processo de redução de sulfato por via microbiana. No entanto, apenas alguns dos estudos sobre a redução microbiana do corante azo incluem uma demonstração clara de biodegradação, total ou parcial, subsequente dos metabolitos resultantes (PINHEIRO et al., 2004).

3.4.1 Degradação de aminas aromáticas

O grande inconveniente, tanto da redução bacteriana quanto da redução química, é que os corantes azóicos apenas são reduzidos, e os metabolitos gerados - especificamente as aminas aromáticas - não são degradadas. Para tanto, é necessária a utilização de processo de tratamento com duas fases bacterianas, em que os metabolitos da digestão anaeróbia são oxidados numa segunda etapa aeróbia (LIBRA et al., 1997) ou microaeróbia.

Portanto, sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes têxteis requerem um segundo estágio, necessário para promover a degradação de aminas aromáticas. Compostos de amino-benzeno, de amino-naftaleno e de amino-benzidina são biodegradáveis pela via aeróbia; entretanto, aminas aromáticas sulfonadas, devido à natureza hidrofílica do grupo sulfonato, que obstrui o transporte pela membrana, são mais difíceis de degradar (VAN DER ZEE, 2002). Sponza e Isik (2005) relatam que cerca de 50% das aminas aromáticas originadas a partir da degradação do corante *Direct Black 38* não puderam ser removidas sob condições aeróbias.

Assim, são necessárias condições aeróbias para degradação das aminas aromáticas, promovendo a completa mineralização de corantes azo. Os compostos aromáticos produzidos

são degradados através de reações de hidroxilação e de abertura dos anéis aromáticos, sendo necessária a introdução de oxigênio (GURULAKSHMI et al., 2008).

Em condições aeróbias, primeiro o oxigênio é incorporado ao anel aromático por meio de enzimas *oxigenases*, antes da fissão do anel; depois, o oxigênio serve como aceptor de elétrons final dos equivalentes de redução gerados a partir da oxidação da molécula aromática (FIELD et al., 1995).

Em condições aeróbias, a reação inicial ocorre após a substituição do anel aromático, por grupos de hidroxilas (OH^-), obtidos pela clivagem por adição de dois átomos de oxigênio, catalisadas por enzimas *hidroxilases* e *oxigenases*. Não obstante, em condições anóxicas, a desaromatização ocorre através da redução do anel aromático por meio de reações como a carboxilação e desidroxilação redutiva (HEIDER; FUCHS, 1997 apud FERRAZ et al., 2011).

Embora venha sendo demonstrada a possibilidade da eliminação dos metabolitos da redução de corantes azo, o processo é mais complexo do que a clivagem da ligação azo. As limitações para a degradação das aminas aromáticas estão relacionadas ao desenvolvimento de cepas microbianas adaptadas, à tendência de alguns metabólitos de sofrer oxidação química a produtos ainda mais recalcitrantes, e à falta de conhecimento sobre a reatividade das aminas aromáticas no meio biológico (PINHEIRO et al., 2004).

3.4.2 Interferência do Sulfato

A presença de sulfato (SO_4^{2-}) pode ter efeitos diferentes sobre a redução de corantes azo. Primeiramente, o sulfato pode competir com os corantes como aceptor de elétrons, dependendo da capacidade do inóculo para realizar a redução de sulfato. Porém, equivalentes de redução podem ser gerados através da redução do sulfato via degradação anaeróbia do substrato; assim, cofatores reduzidos envolvidos na redução de sulfato podem desempenhar um papel na redução de corantes azo. Finalmente, a geração de sulfeto, por meio de redução de sulfato, pode ainda contribuir para a redução química de corantes azo (CERVANTES et al., 2007).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) têm mais afinidade pelo hidrogênio devido à localização da enzima *hidrogenase*; isso porque nas bactérias produtoras de metano (BPM) a enzima está localizada no citoplasma e, nas BRS, no espaço periplasmático, o que reduz a barreira osmótica (TURSMA; CORK, 1989 apud MCCARTN; OLEZKIEWICZ, 1993). As

BRS podem superar as BPM na competição pelo mesmo substrato, tais como o H_2 e o acetato, que resultaria em uma inibição das BPM (LI et al., 2012).

Na Tabela 3.1 estão representadas algumas das várias reações envolvidas durante a digestão anaeróbia da MO e na redução química do corante azo pelo sulfeto. Verifica-se que, termodinamicamente, as reações oxidação do acetato e do hidrogênio via redução de sulfato são um pouco mais vantajosas do que as respectivas reações metanogênicas.

Tabela 3.1 – Algumas reações envolvidas durante a digestão anaeróbia da MO e na redução química do corante azo pelo sulfeto.

Reação estequiométrica	Potencial do par redox (E_0' , V)	Energia livre ($\Delta G^{0'}$, kJ/e ⁻)
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$		-136
$4H_2 + 6SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$		-152
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$		-31
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + H_2S + H_2O$		-57,7
$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	-0,22	-99,75
$HS^- + H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S^0 + H_2O$	-0,27	-209,4
$S^0 + 1\frac{1}{2}O_2 + H_2O^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	-0,20	-195,7
$SO_3^{2-} + H_2O^+ \rightarrow SO_4^{2-} + H_2S$	-0,52	-11,5

Fonte: Madigan, et al. (2013)

Ademais, tendo em vista que a redução da ligação azo ocorre em ambientes reduzidos, mediada por bactérias facultativas, anaeróbias obrigatórias ou microaerofílicas, a oxidação de formas reduzidas de enxofre (HS^- , S^0 e SO_3^{2-} , ver Tabela 3.1) pode promover a redução química do corante. De modo que a ação sinérgica do sulfeto e dos compostos orgânicos como doadores de elétrons torna o processo de redução anaeróbia do sulfato mais eficaz na degradação do corante azo quando comparado com a acetogênese ou metanogênese (RASOOL et al., 2015). Embora a descoloração de corantes azo e a redução do sulfato sejam reações de óxido-redução, em que tanto o sulfato como o corante azo atuam como aceptores de elétrons.

Para o caso de não haver disponibilidade de elétrons para sulfato e corante azo, a suplementação de quantidade suficiente de substrato orgânico poderia superar os efeitos negativos de concentrações elevadas de sulfato para maximizar a eficiência de remoção de cor (CERVANTES et al., 2007).

A disponibilidade de doadores de elétrons suficientes é um pré-requisito para a remoção eficiente de sulfato e corantes azo, de modo que a relação DQO/sulfato afeta as taxas de redução

de sulfato e remoção de cor. Para baixas concentrações de substrato, as BRS tendem a ser mais competitivas (ISA et al., 1986).

A relação DQO/sulfato é um parâmetro que afeta a competição entre BRS e as demais bactérias envolvidas na digestão anaeróbia. Em teoria, quando a DQO/sulfato é menor que 0,67, a quantidade de MO presente é insuficiente para promover a redução completa do sulfato, sendo necessária adição de fonte extra de carbono caso a remoção do sulfato seja o objetivo do tratamento (LENS et al., 1998).

A disponibilidade de doadores de elétrons pode influenciar não apenas a atividade de BRS, mas também a de descoloração do corante (RASOOL et al., 2015). Especialmente porque alguns cofatores envolvidos durante a redução microbiana de sulfato, tal como o citocromo C_3 e NADH (MADIGAN et al., 2013), canalizam os elétrons para corantes azo, por terem potenciais redox apropriados (-205 e -324 mV, respectivamente) (CERVANTES et al., 2007).

Entretanto, o sulfato é indesejável em bio-processos anaeróbios porque é reduzido a sulfeto pelas BRS, acarretando odor, corrosão e toxicidade, além de ser inibidor da metanogenese (CAMILOTI et al., 2014). De fato, o sulfeto em altas concentrações em reatores anaeróbios pode ser tóxico tanto para as BPM quanto para as BRS (HU et al., 2015).

3.4.3 Outros aspectos intervenientes

Entre outros fatores que podem afetar a descoloração das soluções aquosas de corantes azo, incluem-se a concentração de oxigênio, a temperatura, o pH, a concentração de corante, a estrutura do corante, o grau de hidrólise do corante, a presença de doadores de elétrons, a presença de mediadores redox e a presença de aceptores de elétrons alternativos (LI;GUTHRIE, 2010).

A velocidade e grau de redução de corantes azo depende do microrganismo fermentativo, do tipo de corante e de sua concentração inicial. Várias bactérias fermentativas, comumente encontradas nos consórcios anaeróbios de sistemas de tratamento, são capazes de reduzir corantes azo (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

A concentração de corante azo numa solução aquosa pode ter efeito importante sobre a extensão e a taxa de remoção de corante, uma vez que em concentrações elevadas o corante pode afetar a taxa de remoção devido ao aumento da toxicidade pelo corante (LI;GUTHRIE, 2010). Por outro lado, nas soluções de corantes muito diluídas, uma baixa taxa de remoção do corante também pode ser experimentada, uma vez que haveria corante insuficiente para que

seja reconhecido pela enzima *redutase* dentro das células (PEARCE; LLOYD; GUTHRIE, 2003).

Tendo em vista que a aplicação bem-sucedida da tecnologia para o tratamento biológico de águas residuais industriais depende do desenvolvimento de bio-reatores de alta taxa, que atinjam uma taxa de reação elevada por unidade de volume e por retenção da biomassa no reator durante longos períodos de tempo (NAIMABADI et al., 2009), no presente estudo foram utilizados reatores UASB e compartimentado de leito fixo (RLF), ambos em escala de bancada, para tratamento de efluentes têxteis sintéticos. Ademais, avalia-se a interferência do sulfato e da relação DQO nas eficiências de remoção de DQO e DB22, bem como na formação e degradação de aminas aromáticas.

4 METODOLOGIA

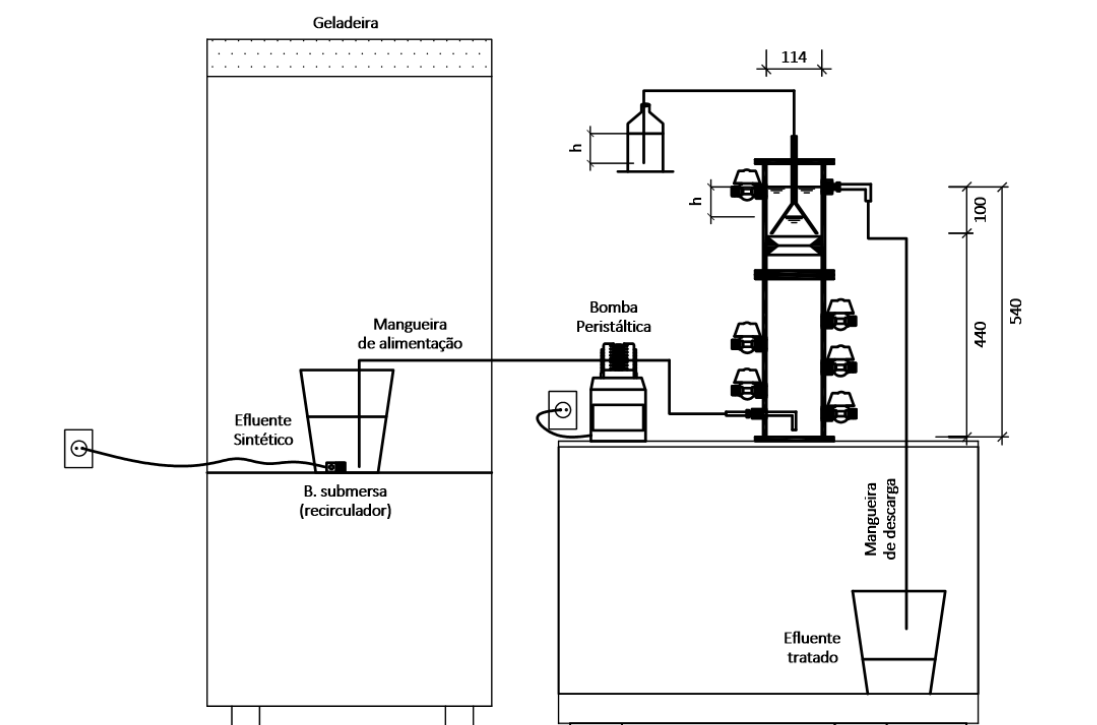
Durante a fase experimental, foram utilizados dois sistemas de tratamento distintos, ambos em escala de bancada. No Experimento 1 (E1), desenvolvido no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do Centro Acadêmico do Agreste (CAA) da UFPE, o sistema era composto por dois reatores UASB operados em paralelo. Enquanto no Experimento 2 (E2), desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil da UFPE, o sistema era composto por reator compartimentado de leito fixo (RFL). No E1, a principal finalidade da pesquisa foi avaliar a interferência da presença de sulfato na eficiência de remoção de cor e matéria orgânica. Já no E2, buscou-se uma alternativa para promover remoção de cor e aminas aromáticas em uma única unidade de tratamento, sempre com foco na avaliação da interferência do sulfato sobre o desempenho do reator. Em ambos os experimentos foi utilizado efluente têxtil sintético como substrato.

4.1 Experimento 1 (E1)

4.1.1 Reatores UASB

Os reatores UASB foram confeccionados em acrílico e possuíam 5,50 L de volume útil, com 114 mm de diâmetro interno e 540 mm de altura útil, sendo 440 mm para desenvolvimento do leito e da manta de lodo e 100 mm para o compartimento de decantação (Figura 4.1). Cada reator foi inoculado com 2,0 L de lodo proveniente de estação de tratamento de indústria de refrigerantes, com concentração de 27 g STV/L. Os reatores foram alimentados com 3,50 litros de efluente sintético por dia.

Figura 4.1 – Configuração do sistema para reatores UASB (medidas em mm).



Fonte: autor

4.1.2 Efluente sintético

Na Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam-se, respectivamente, as composições das soluções de macro e micronutrientes utilizadas para composição do efluente sintético.

Tabela 4.1 – Composição da solução de macronutrientes (Adaptada de Florêncio et al., 1993).

Substância	Concentração
Cloreto de amônio (NH_4Cl)	280 mg/L
Fosfato de potássio diabásico ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	330 mg/L
Sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	100 mg/L
Cloreto de cálcio dihidrtado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10 mg/L

Tabela 4.2 – Composição da solução de micronutrientes (Adaptada de Florêncio et al., 1993).

Composto	Nutriente	Concentração (mg/L)	
		Composto	Nutriente
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fe	2000	562
H_3BO_3	B	50	9
ZnCl_2	Zn	50	24
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mn	500	139
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	38	14
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo	50	4
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al	90	10
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co	2000	495
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	142	35
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Se	164	49

Ademais, o efluente sintético era composto por amido de milho (1000 mg DQO/L), 35 mg/L de corante *Direct Black 22* (DB22), 1000 mg/L de NaHCO_3 e 1000 mg/L de NaCl (2,84‰). Para cada componente eram preparadas soluções estoque concentradas, armazenadas sob refrigeração (8 °C), das quais se retiravam alíquotas para produzir o efluente, exceto para o amido, cuja solução era produzida, pelo menos, a cada dois dias.

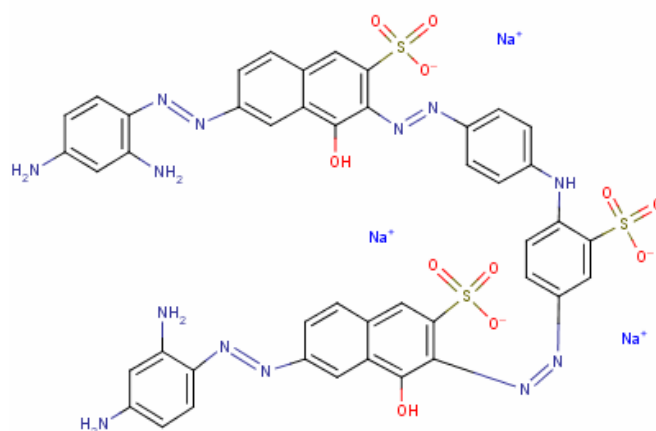
Uma vez preparado, o efluente sintético era mantido sob refrigeração (8 °C) durante, no máximo, dois dias, enquanto os reatores eram continuamente alimentados por bomba peristáltica (Gilson®, MiniPlus).

Cabe, antecipadamente, enfatizar que a composição, preparo e armazenamento do efluente sintético foram os mesmos tanto para o E1 quanto para o E2.

4.1.2.1 Solução de corante

O corante azo estudado foi o tetra-azo *Direct Black 22* (C. I. 35435; CAS 6473-13-8) de qualidade comercial (Figura 4.2). Sua fórmula é $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{13}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$ e possui peso molecular de 1.083,97 g. O DB22 foi escolhido por ser um dos mais utilizados na Indústria Têxtil do Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco (FERRAZ JR. et al., 2011; AMORIM et al., 2013; AMARAL et al., 2014).

Figura 4.2 – Fórmula estrutural do corante azo *Direct Black 22* (C. I. 35435).



Fonte: *chemnet.com/cas*

Para simular o processo de tingimento que acontece em lavanderias industriais têxteis, um litro de solução com 15 g de corante DB22 preparada com água deionizada foi previamente hidrolisada. A hidrólise consiste no ajuste do pH da solução para o valor 11 com solução de NaOH (título 20% em massa), seguido por aquecimento a 80-85°C durante 1 hora. Após o resfriamento, a solução era neutralizada com HCl (6N). Uma vez preparada, a solução de corante era armazenada em frasco de vidro e armazenada sob refrigeração (8 °C), protegida da luz. Procedimentos similares de hidrólise foram adotados nos estudos de Santos (2012), Amorim et al. (2013) e Amaral et al. (2014).

Amostras da solução estoque de corante (15 g DB22/L) diluídas para 1000 mg DB22/L tinham DQO média de 300 mg O₂/L. Considerando que no efluente sintético a concentração de corante era de 35 mg DB22/L, a DQO do efluente sintético devida ao DB22 era inferior a 20 mg O₂/L.

Cabe enfatizar que os procedimentos de preparo e armazenamento da solução de corante foram os mesmos tanto para o E1 quanto para o E2.

4.1.2.2 Solução de amido de milho

Para que houvesse melhor solubilidade do amido de milho na fase aquosa, a solução de amido (7,8 a 12,5 g de Maizena® diluída em 1 L de água deionizada) era aquecida até 90 °C sob agitação e mantida nessa temperatura durante 30 min. Após resfriamento, a solução de amido era misturada às demais soluções que compunham o efluente sintético. Os valores médios da DQO da solução de amido foram 950±43 e 1250±75 mg O₂/L, para as soluções

preparadas com 7,8 e 12,5 g de Maizena®, respectivamente. Procedimentos semelhantes foram adotados nos estudos de Santos (2012) e Amaral et al. (2014).

Para minimizar os efeitos das reações entre os diversos compostos do efluente sintético e a consequente remoção da DQO afluente, durante o armazenamento e alimentação dos reatores, o efluente sintético era produzido a cada dois dias. Para isso, nova solução de amido era feita. Além disso, a cada dois dias era realizada limpeza das mangueiras de alimentação, para evitar o desenvolvimento de microrganismos na linha de alimentação.

Os procedimentos de preparo da solução de amido foram os mesmos tanto para o E1 quanto para o E2.

4.1.3 Fases de operação

Para verificar a interferência da presença de sulfato na eficiência de remoção de cor e matéria orgânica, em E1, dois reatores UASB foram operados paralelamente. Além da fração de sulfato presente na solução de macronutrientes (39 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$, Tabela 4.1), foram adicionados 250 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$ ao efluente sintético do Reator 2 (R2). A operação dos reatores R1 (sem adição de Na_2SO_4) e R2 durou, aproximadamente, quatro meses. Distinguiram-se três fases, distintas pela DQO afluente, carga orgânica volumétrica (COV) e relação DQO/sulfato aplicadas, conforme Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores médios de DQO, COV e DQO/sulfato por reator e por fase durante o E1

Fase Parâmetro	Fase 1 – E1F1* 35 dias		Fase 2 – E1F2 41 dias		Fase 3 – E1F3 23 dias	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
DQO (mgO_2/L)	690±265	730±299	1080±219	1090±291	1300±114	1280±281
COV ($\text{kg DQO}/\text{m}^3.\text{d}$)	0,69	0,74	1,08	1,09	2,08	1,92
TDH	24	24	25	25	15	15
DQO/sulfato	-	4,87	-	7,27	-	8,53

*Para melhor adaptação do lodo inoculado, os reatores foram operados com recirculação de seus efluentes na proporção 1:1

4.1.4 Métodos analíticos

Durante E1, amostras do afluente e dos efluentes de R1 e R2 foram analisadas semanalmente conforme parâmetros, métodos analíticos, referências e frequências apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros, métodos analíticos e referências dos métodos durante o E1.

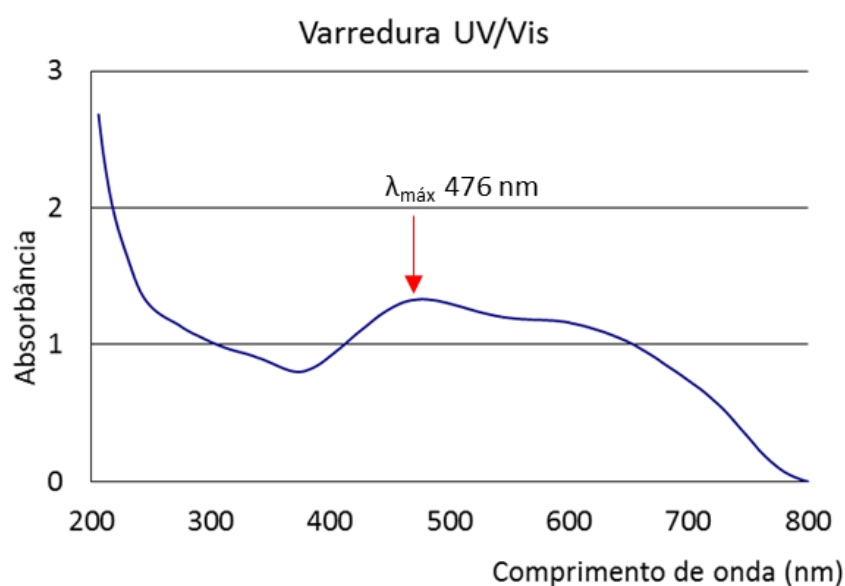
Parâmetros	Método Analítico	Referência do Método	Frequência
pH	Potenciométrico	4500 (SMWW ^a)	2 vezes/semana
Temperatura	Termômetro	2250 (SMWW)	2 vezes/semana
Condutividade	Elétrico	2520-B (SMWW)	2 vezes/semana
Potencial de Oxiredução	Potenciométrico	2580 (SMWW)	2 vezes/semana
DQO	Espectrofotométrico	5220-C (SMWW)	2 vezes/semana
DB22	Espectrofotométrico	Amorim et al. (2013)	2 vezes/semana
Alcalinidade	Titulométrico	2320 (SMWW)	2 vezes/semana
AGV	Titulométrico	5560-C (SMWW)	2 vezes/semana
NTK	Titulométrico	2580 (SMWW)	1 vezes/semana
Amônia	Titulométrico	4500-NH ₃ (SMWW)	1 vezes/semana

^a *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater of American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA) and the Water Environment Federation (WEF), 22^o ed., 2012.*

As análises de DQO foram realizadas a partir de amostras brutas. Já as análises de cor foram realizadas em amostras centrifugadas a 2000 rpm durante 15 min, para reduzir interferências causadas por partículas e coloides.

A remoção de DB22 foi monitorada por espectrofotometria, utilizando-se espectrofotômetro digital de varredura com alcance UV/Visível da marca Hitachi, modelo U-290. Para determinação do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$), procedeu-se a varredura de uma solução de corante de concentração 1 g/L entre os comprimentos de onda 200 a 800 nm. Tal como indicado na Figura 4.3, o comprimento de onda de máxima absorção de luz foi no espectro do visível, a 476 nm.

Figura 4.3 – Varredura em espectro UV/Vis de solução de corante com 1 g DB22/L.



A fim de considerar o efeito dos diversos compostos que compõem as amostras, a determinação das concentrações de DB22 nas amostras foi realizada a partir de curvas de calibração feitas diluindo-se solução concentrada de corante em alíquotas de solução do efluente sintético (sem corante). Durante as análises de monitoramento dos reatores, as amostras eram diluídas em tampão fosfato na proporção 1:1, para prevenir reações de auto-oxidação, e centrifugadas a 2000 rpm durante 15 min, para reduzir interferências causadas por partículas e coloides. Para minimizar os erros analíticos, a cada nova solução de corante foram realizadas novas curvas de calibração.

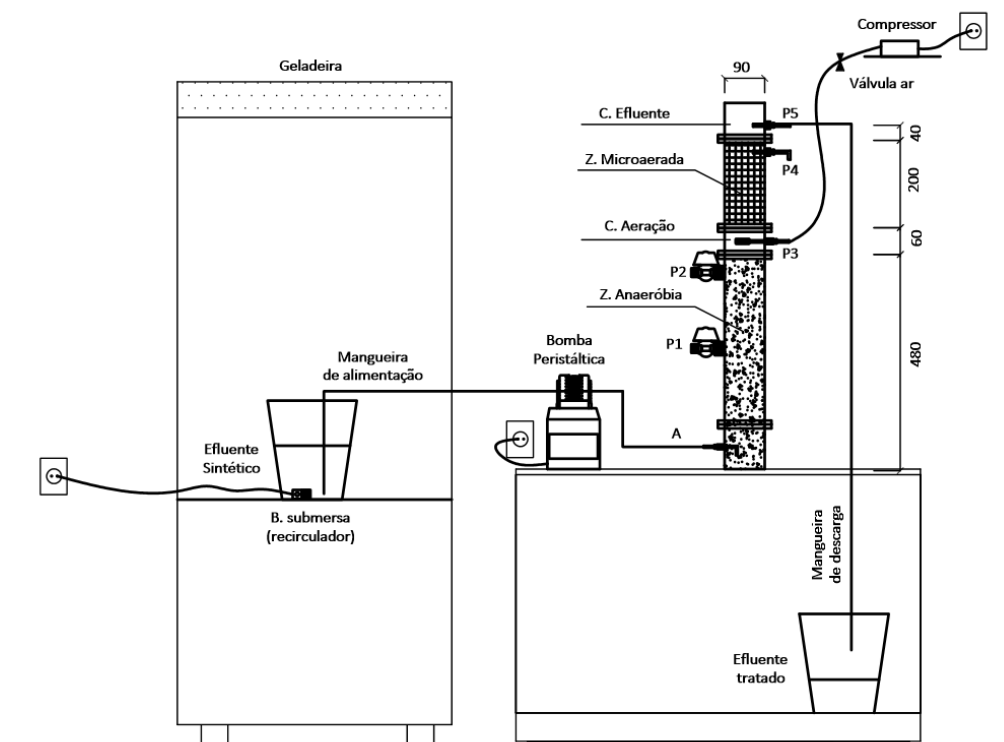
Todas as análises do E1 foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental do Centro Acadêmico do Agreste da UFPE.

4.2 Experimento 2 (E2)

4.2.1 Reator compartimentado de leito fixo (RLF)

O RLF, confeccionado em acrílico, tinha 90 mm de diâmetro interno e 780 mm de altura de altura útil, sendo: 480 mm para a zona anaeróbia; 60 mm para câmara de aeração; 200 mm para zona microaerada; e 40 mm para câmara de coleta do efluente (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Configuração do sistema para RLF (medidas em mm).



Fonte: autor

Como suporte para a imobilização da biomassa, a zona anaeróbia foi preenchida com 1330 g de argila expandida. Para proporcionar maior fixação da biomassa, as pedras de argila foram previamente submetidas a etapa de acabamento denominada *stone wash*, comumente realizada no processo de lavagem industrial, para aumentar a aderência e resultar em dimensões que variaram entre 5 e 10 mm. Já a zona microaerada foi preenchida com 45 g de espuma de poliuretano de densidade D33, cortadas em cubos com arestas de aproximadamente 1,0 cm.

Desse modo, o volume útil total do reator era de 3,17 L, assim distribuídos: 1,54 L na zona anaeróbia; 0,45 L na câmara de aeração; 0,85 L na zona microaerada; e 0,33 L da câmara de coleta.

A zona anaeróbia foi inoculada com 200 mL de lodo proveniente de estação de tratamento de cervejaria, com teor de 55 g STV/L. Para promover maior distribuição espacial do inóculo dentro do reator, o lodo foi previamente misturado às pedras e a 1 L de efluente sintético antes de ser colocado dentro de R3 do RLF.

4.2.2 Fases de operação

Nesse experimento (E2), objetivou-se avaliar a remoção da matéria orgânica e cor, bem como a produção e degradação de amins aromáticas, para diferentes concentrações de sulfato. Em E2, o RLF foi monitorado durante 4 meses. Distinguindo-se duas fases, diferentes pela relação DQO/sulfato, conforme Tabela 4.5. O tempo de detenção hidráulico (TDH) foi de 24 h para ambas as fases.

Tabela 4.5 – Valores de DQO e DQO/SO₄⁻² por fase durante o E2.

Fase Parâmetro	Fase 1 – E2F1 82 dias	Fase 2 – E2F2 44 dias
DQO (mgO ₂ /L)	1083±96	1126±91
DQO/sulfato	4,8±0,2	0,8±0,1

Durante o E2, a aeração foi realizada por compressor de aquário Big Air® modelo A360, com auxílio de válvula de controle de fluxo e de pedra difusora de ar. A válvula de controle de fluxo de oxigênio era regulada para manutenção da concentração de OD inferior 0,3 mg/L em análises do ponto de amostragem P4 (ver Figura 4.4).

4.2.2.1 Variação da DQO, DB22, S-HS⁻, S-SO₄⁻², ORP, OD e pH ao longo do reator

Após o término da operação da E2F2, foram realizados perfis espaciais, ou seja, análise das amostras coletadas ao longo do reator a fim de verificar variação da DQO, DB22, S-HS⁻, S-SO₄⁻², ORP, OD e pH. Foram coletadas amostras do efluente sintético (A) e dos pontos P5, P4, P3, P2 e P1, sucessivamente seguindo-se essa ordem, para realização de análises de DQO, DB22, amins aromáticas, sulfato, sulfeto, pH, ORP e condutividade.

Foram realizados dois perfis de concentrações sob condições usuais de aeração (adotadas durante toda o E2, com controle por verificação da degradação de amins e das concentrações de OD e de sulfeto) para verificar a reprodutibilidade dos resultados. Além disso, para avaliar os efeitos de possíveis falhas de operação do reator, mais dois perfis espaciais foram realizados sem aeração. Os perfis foram realizados a cada dois dias para garantir o retorno à estabilidade do reator.

4.2.3 Métodos analíticos

Durante o E2, amostras do afluente e dos pontos P2 (saída da câmara anaeróbia) e P4 (saída da câmara microaerada) foram analisadas semanalmente conforme parâmetros, métodos analíticos, referências e frequências apresentados na Tabela 4.6. Amostras dos pontos P1, P3 e P5 só foram retiradas para realização do perfil espacial ao fim da E2F2.

Tabela 4.6 – Parâmetros, métodos analíticos, referências dos métodos e frequências das análise durante E2.

Parâmetros	Método Analítico	Referência do Método	Frequência
pH	Potenciométrico	4500 (SMWW ^a)	2 vezes/semana
Temperatura	Termômetro	2550 (SMWW)	2 vezes/semana
Condutividade	Elétrico	2520-B (SMWW)	2 vezes/semana
Potencial de Oxiredução	Potenciométrico	2580 (SMWW)	2 vezes/semana
DQO	Espectrofotométrico	5220-C (SMWW)	3 vezes/semana
DB22	Espectrofotométrico	Amorim et al. (2013)	3 vezes/semana
Alcalinidade	Titulométrico	2320 (SMWW)	2 vezes/semana
AGV	Titulométrico	5560-C (SMWW)	2 vezes/semana
Aminas Aromáticas	Espectrofotométrico	Adaptado de Pinheiro et al. (2004)	3 vezes/semana
Sulfato	Espectrofotométrico	2590 (SMWW)	2 vezes/semana
Sulfeto	Titulométrico	4500-S ⁻² (SMWW)	2 vezes/semana

^a *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater of American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA) and the Water Environment Federation (WEF), 22° ed., 2012.*

As análises de DQO foram realizadas a partir de amostras brutas. Já as análises de cor foram realizadas em amostras centrifugadas a 2000 rpm durante 15 min, para reduzir interferências causadas por partículas e coloides.

De acordo com Pinheiro et al. (2004), aminas aromáticas possuem estrutura de absorção de luz na faixa de 200 a 350 nm. Entretanto, em águas residuais têxteis, a gama de produtos químicos utilizados como auxiliares na preparação, tingimento e acabamento dos produtos podem interferir na detecção de amina aromática por varredura em espectro UV-Vis. Porém, as interferências por contaminantes, como o próprio corante residual, são anuladas completamente na faixa de 260 a 300 nm.

Nesse estudo, a avaliação qualitativa da produção e degradação de amins aromáticas foi realizada por espectrofotometria na faixa UV-Vis de 200 a 350 nm. As amostras eram previamente diluídas na proporção 1:1 com tampão fosfato e centrifugadas a 2000 rpm durante 15 minutos antes de realizar a varredura do espectro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão apresentados na sequência de desenvolvimento dos experimentos.

5.1 Experimento 1 (E1)

5.1.1 Caracterização do efluente sintético

Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético durante o Experimento 1 (E1).

Tabela 5.1 – Valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético, durante o E1.

Parâmetro	Unidade	Valores médios	
		R1	R2
DB22	mg DB22/L	35,3±2,6	34,4±2,2
DQO	mg O ₂ /L	1080±219 ^a /1300±114 ^b	1090±291 ^a /1280±281 ^b
Sulfato	mg SO ₄ ⁻² /L	34,4±17,4	150,2±25,9
pH		7,2±0,5	7,2±0,5
Salinidade	‰	2,9±0,6	3,0±0,5
Potencial redox	mV	76,3±30	74,7±30,7
Alcalinidade total	mg CaCO ₃ /L	803±188	843±200
Alcalinidade parcial	mg CaCO ₃ /L	605±207	614±199
Nitrogênio total	mg NTK/L	36,8±10,8	43,1±13,3
Nitrogênio amoniacal	mg NH ₄ ⁺ /L	31,6±10,1	30,6±9,6

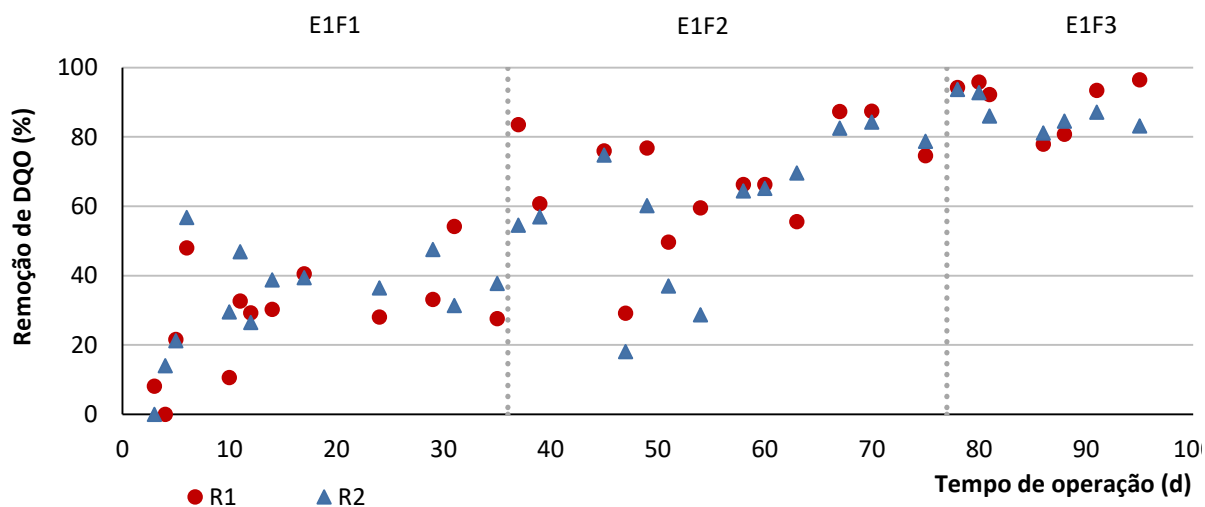
a. Durante o experimento 1, fases 1 e 2 (E1F1 e E1F2)

b. Durante o experimento 1, fase 3 (E1F3)

5.1.2 DQO

Durante E1F1 foi aplicada taxa de recirculação do efluente na proporção 1:1. Assim, as COVs médias afluentes a R1 e a R2 foram de 0,69 e 0,74 kg DQO/m³.d, respectivamente. Já as eficiências médias de remoção de DQO foram, aproximadamente, 32±12% para R1, e 38±10% para R2 (Figura 5.1).

Figura 5.1 – Eficiência de remoção de DQO dos reatores R1 (●) e R2 (▲) durante o E1.



Embora os resultados apontem eficiência de remoção superior para o R2 durante a fase E1F1, o teste estatístico sugere que não foi possível estabelecer diferença entre as eficiências médias de R1 e R2 durante E1F1 (Ver Tabela 1.3 do Anexo).

Os resultados de DQO da primeira fase sugerem ocorrência de fase *lag*, indicando a adaptação da biomassa, visto que o lodo utilizado para inocular o reator tratava efluentes de indústria de refrigerantes ao novo substrato (amido). A adaptação da biomassa pode ter sido favorecida pela baixa velocidade ascensional no reator (0,0166 m/h), que promove a retenção virtual de 100% dos sólidos no reator (BAÊTA; AQUINO; SILVA, 2012).

Baêta; Aquino; Silva (2012), operando reatores UASB (volume total 8 L e TDH 19 h) para tratamento de efluente têxtil sintético (corante azo *Drimaren Blue HFRL*), relatam que, durante a primeira fase da pesquisa, observaram baixa eficiência de remoção de DQO (48%), provavelmente devido à adaptação da biomassa.

Já para a fase E1F2, quando a COV foi aumentada para 1,08 e 1,09 kg DQO/m³.d para R1 e R2, respectivamente, tal como esperado, uma vez que para maior concentração de substrato orgânico há maior velocidade de formação de equivalentes de redução ou de doadores de elétrons intermediários, a média de eficiência de remoção de DQO aumentou para 69±17 e 62±21% para os reatores R1 e R2, respectivamente. Ressalta-se que na E1F2, após atingida a estabilidade de tratamento (a partir do 67º dia de operação), a eficiência média de remoção de DQO foi 87±8 e 83±6% para R1 e R2, respectivamente (Figura 5.1). As análises estatísticas sugerem que as eficiências médias de remoção de DQO da E1F1 e da E1F2 são diferentes, tanto para R1 como para R2, e que há igualdade entre as eficiências médias de remoção de DQO entre R1 e R2 durante E1F2 (Ver Tabela 1.3 do Anexo).

De maneira contrária, Jonstrup et al. (2011), em seus estudos operando reatores anaeróbios em escala laboratorial, relatam que a remoção de DQO era maior que 95% para TDHs de 3, 2 e 1,5 dias (COVs de 0,38, 0,57 e 0,75 kg DQO/m³.d, respectivamente). Porém, para TDHs de 1 e 0,5 dias (COVs de 1,13 e 2,26 kg DQO/m³.d, respectivamente), a remoção de DQO diminuiu para 82% e 78%, respectivamente. Porém os autores não atribuem a diminuição de eficiência de remoção de DQO à COV aplicada, mas sim à DQO residual gerada a partir da clivagem da ligação azo (especialmente a DQO devida às aminas aromáticas).

De modo semelhante à Jonstrup et al. (2011), Ferraz Jr. et al. (2011), operando reator UASB alimentado com efluente têxtil real, sob diferentes TDHs, relatam que, quando a COV esteve entre 1,0 e 1,9 kg DQO/m³.d, a eficiência média de remoção de DQO no reator foi de 50 a 59%. Já quando a COV foi mantida entre 2,1 a 3,3 kg DQO/m³.d, a eficiência de remoção foi de 48%. Entretanto, os autores não atribuem menores eficiências às COVs aplicadas em cada fase, mas sim ao acréscimo da salinidade no afluente (de 28,8 para 73,3 kg/d). A comparação dos resultados desse estudo e dos relatados por Ferraz Jr. et al. (2011) destaca a diferença entre efluentes sintéticos e reais, especialmente o têxtil, onde muitos compostos são usados e incorporados ao efluente real.

Sobre esse propósito, Wijetunga et al. (2008), operando reatores UASB de bancada, observaram que a DQO efluente aos reatores era, aproximadamente, 78 e 200 mg DQO/L, respectivamente, enquanto estavam tratando efluente têxtil sintético e real com características semelhantes. Os autores destacam o fato de que efluentes reais contêm matéria orgânica que não é biodegradável, devido à variedade de receitas, técnicas, máquinas, matérias primas e tecidos utilizados nos processos de produção da fábrica.

Para E1F3, a eficiência média de remoção de DQO foi 89±8 e 86±4% para R1 e R2, respectivamente. Comparando-se os resultados do período de estabilidade de tratamento da E1F2 e os resultados da E1F3, quando a COV foi aumentada para 2,08 e 1,92 kg DQO/m³.d para R1 e R2, respectivamente, não se observou aumento na eficiência de remoção de DQO (Figura 5.1). Esses resultados refletem a boa capacidade da biomassa presente em R1 e R2 para degradar os compostos orgânicos mesmo após duplicar a COV. O teste estatístico entre E1F2 (período de estabilidade) e E1F3 sugere que as eficiências médias de remoção de DQO nas duas fases foram iguais (Ver Tabela 13 do Anexo), tanto para R1 quanto para R2.

De modo semelhante, Balapure et al. (2015), operando reator de leito fixo em escala de bancada para a degradação de efluente têxtil sintético, observaram elevada remoção da matéria orgânica (97%), mesmo após terem aumentado a COV de 2,4 para 7,2 kg DQO/m³.d. Os autores atribuem o fato à capacidade das bactérias presentes no reator para degradar os compostos

orgânicos. Porém, quando a COV foi sucessivamente aumentada para 14,4 e 20,5 kg DQO/m³.d, a remoção de DQO caiu para 79 e 42%, respectivamente. Os autores destacam que a diminuição da eficiência de remoção de DQO pode ter sido devida aos aumentos excessivos da COV e à toxicidade de corantes azo e de seus subprodutos que, em última instância, afetam a atividade biológica do consórcio.

Os resultados do presente estudo também corroboram com os de Naimabadi et al. (2009) que, operando reatores anaeróbios compartimentados, nos quais a COV variou de 1 para 5 kg DQO/m³.d, apontam que a remoção de DQO variou apenas de 47 para 52%.

No tocante à interferência do sulfato nos processos de remoção de cor, a análise estatística dos resultados desse estudo sugere aceitação da hipótese de igualdade entre as eficiências médias de remoção de DQO entre R1 e R2 durante todo o E1. Assim, não ocorreu interferência na remoção de DQO devido à presença de sulfato em R2. Isso porque as relações DQO/sulfato aplicadas foram bem mais elevadas ($6,8 \pm 0,4$ em E1F2 e $8,7 \pm 0,2$ em E2F3) que a relação teórica para a completa redução de sulfato pelas BRS (0,67), havendo, portanto, disponibilidade de doadores elétrons suficiente para atender ao consórcio biológico.

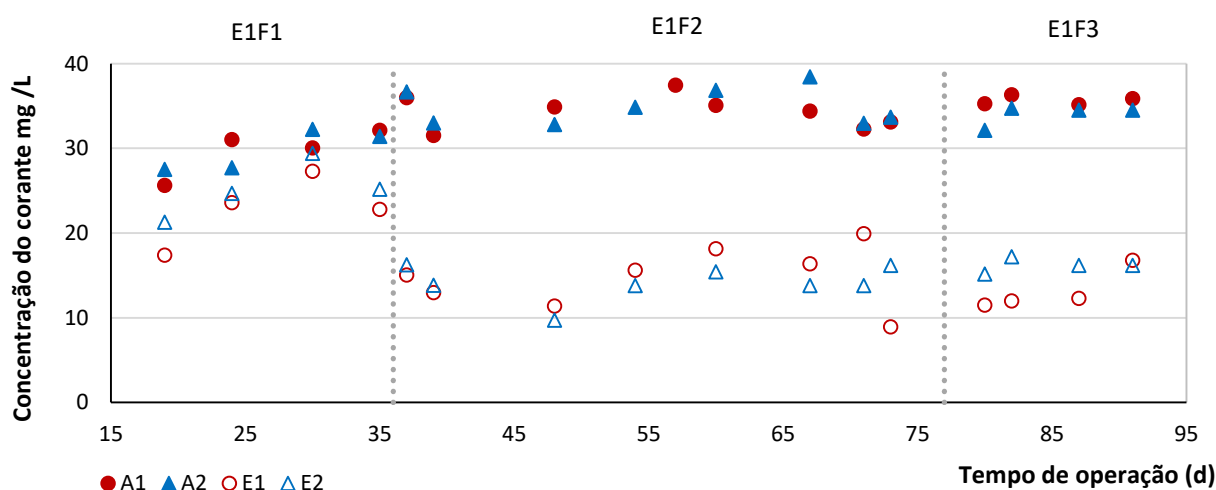
Yang et al. (2014), operando reatores anaeróbios de leito móvel inoculado com cultura de arqueas metanogênicas, relatam que a eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) diminuiu de modo sutil de $97,4 \pm 0,07\%$ (sem SO_4^{-2}) para $94,9 \pm 0,12\%$, e para $94,3 \pm 0,67\%$ quando 750 e 800 mg SO_4^{-2} /L passaram a ser, respectivamente, adicionados ao afluente. Os autores ressaltam que a influência do sulfato não foi evidente devido à relação DQO/sulfato ter sido bastante elevada (10-16:1) e concluem que a competição pelo substrato entre os microrganismos não alterou a remoção do COT em seus estudos.

Tendo em vista que durante o E1 a relação DQO/sulfato foi suficientemente elevada ($>> 0,67$) para promover disponibilidade de elétrons suficiente para não haver competição entre os microrganismos, a interferência do sulfato será mais discutida nos resultados do E2, onde a relação DQO/sulfato variou de 4,8 para 0,8.

5.1.3 Corante azo DB22

Em todas as fases estudadas, a concentração média de DB22 afluyente aos reatores foi superior a 34 mg DB22/L, exceto para E1F1 que, devido a recirculação, resultou próxima a 30 mg DB22/L, tanto para R1 quanto para R2. Durante E1, as médias das concentrações de DB22 para os efluentes do R1 e do R2 foram, respectivamente, $22,7 \pm 4,1$ e $25,2 \pm 3,3$ mg DB22/L em E1F1, $15,6 \pm 3,2$ e $13,8 \pm 2,9$ mg DB22/L em E1F2, e $12,3 \pm 3,2$ e $16,2 \pm 1,4$ mg DB22/L em E1F3, conforme Figura 5.2. As eficiências médias de remoção de DB22 foram $23 \pm 10\%$ e $15 \pm 6\%$ em E1F1, $58 \pm 8\%$ e $60 \pm 7\%$ em E2F2, e $60 \pm 9\%$ e $51 \pm 2\%$ em E1F3, para R1 e R2, respectivamente.

Figura 5.2– Concentrações de DB22 afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.



Paralelamente à baixa eficiência de remoção de DQO na E1F1, houve menor remoção de DB22. Observou-se, assim, que a eficiência de remoção do corante DB22 foi relativamente baixa para COV inferiores a 1 kg DQO/m³.d, reforçando a hipótese da transferência direta de equivalentes de redução de complexos orgânicos para os corantes, via degradação anaeróbia por meio de enzimas. O teste estatístico demonstrou diferença significativa entre a eficiência média de remoção de DB22 entre E1F1 e E1F2, tanto para R1 quanto para R2 (Ver Tabela 2.3 do Anexo). Embora os testes estatísticos não sugiram diferença significativa, a remoção de cor maior em R1 ($23 \pm 10\%$) durante E1F1 pode estar associada à competição entre o sulfato e o corante por equivalentes de redução disponíveis em R2 ($15 \pm 6\%$) (Ver Tabela 2.3 do Anexo). Uma vez que o lodo inoculado era metanogênico, os equivalentes de redução da degradação da matéria orgânica provavelmente reduziram mais corante em R1 do que em R2, no qual, paralelamente à remoção do corante, ocorreu a redução de sulfato. Assim como os resultados

de DQO, a baixa eficiência de remoção de DB22 durante E1F1, reflete, de forma geral, que os microrganismos responsáveis pela remoção do corante azo DB22 também passaram por processo de adaptação em E1F1.

Para COVs superiores a 1 kg DQO/m³.d (E1F2 e E1F3), não se observou diferença na eficiência de remoção de cor entre R1 e R2 (Ver Tabela 2.3 do Anexo). Isso porque o sulfeto contribuiu com a redução química do corante, o que compensa a transferência enzimática direta de elétrons da matéria orgânica para o corante, esperada para comunidades estritamente metanogênicas.

Rassol et al. (2015) relatam que, durante a operação de três reatores em batelada sequencial (RBS) em escala de bancada, não houve variação na eficiência de remoção de cor quando a DQO afluente foi reduzida de 3000 para 1500 mg DQO/L, sendo 98% para ambas as concentrações. Os autores atribuem o fato à disponibilidade de quantidades suficientes de doadores de elétrons requeridos para a redução do corante. Porém, os pesquisadores reportam que a eficiência de remoção da cor diminuiu de 63 para 78% quando a DQO afluente foi reduzida para 500 mg DQO/L, e atribuem a diminuição na eficiência à pequena quantidade de substrato disponível como doadores de elétrons para a clivagem redutora da ligação azo.

Balapure et al. (2015), operando reator de leito fixo em escala de bancada para a degradação de efluente têxtil sintético, relatam que a eficiência de descoloração era quase 99% para COV entre 2,4 a 7,2 kg DQO/m³.d., atribuindo esse fato à elevada remoção de cor ao catabolismo oxidativo da glicose e amido solúvel, que julgam ter sido substratos essenciais para a doação de elétrons que levou à quebra da ligação azo.

Ferraz Jr. et al. (2011) relatam que não observaram efeito na remoção de cor em reator UASB quando variaram as COVs (1,3, 1,2 e 3,2 kg DQO/m³.d). Türgay et al. (2011) observaram que a remoção de corante diminuiu apenas de 89,2% para 82,7% após a duplicação da COV, e concluem que os microrganismos estavam adaptados. Os resultados desses autores corroboram com os obtidos nesse trabalho. Isso porque a eficiência de remoção de corante não sofreu variação significativa com o incremento das COVs para valores superiores a 1 kg DQO/m³.d e indicam adaptabilidade da biomassa para degradar DB22 (Ver Tabela 2.3 do Anexo).

van der Zee et al. (2003), operando dois reatores UASB (250 mL) em escala de bancada para tratamento de efluente têxtil sintético (corante azo *Reactive Red 2*), com e sem adição de sulfato, relatam que não observaram diferença significativa na eficiência de remoção de cor devido à presença de sulfato entre os reatores. Provavelmente porque, assim como durante o E1

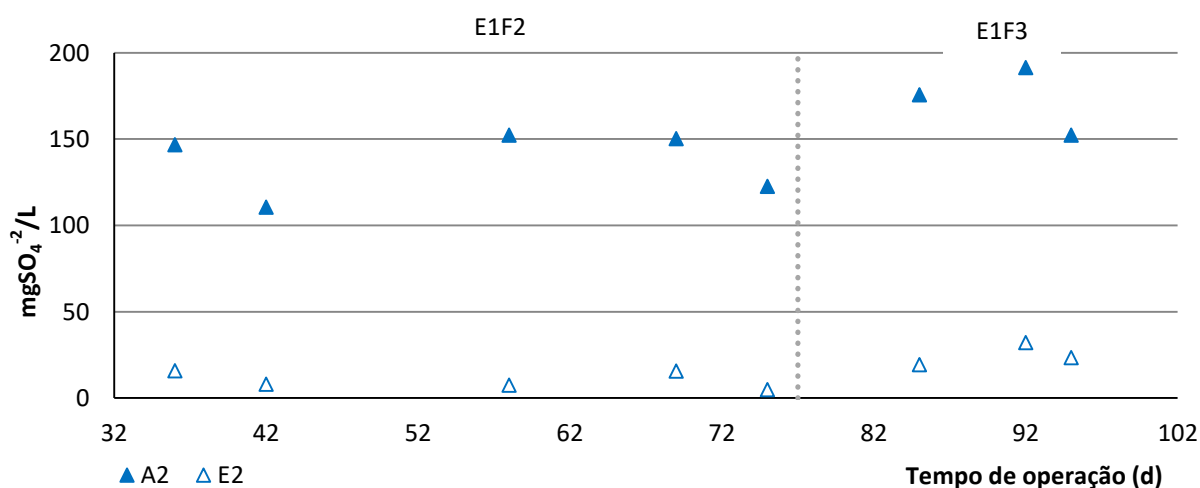
desse estudo, as relações DQO/sulfato foram bastante elevadas, o que promoveu a remoção de sulfato e cor simultaneamente.

Por outro lado, em experimentos em frascos de vidro (117 mL), nos quais observaram a remoção de corantes azo *Reactive Red 2* e *Acid Orange 7* sob diferentes concentrações de sulfeto (Na_2S), van der Zee et al. (2003) relatam que: para concentrações de sulfeto abaixo de 0,37 mg/L, a remoção completa de corante ocorreu após 8 dias, indicando que a remoção do corante na ausência de sulfeto é um processo puramente biológico; para concentrações até 18,3 mg/L de sulfeto, não observaram variação na taxa de remoção de corante; e, para concentrações de sulfeto acima de 18,3 mg/L, ocorreu um aumento significativo na taxa de remoção de cor devido à contribuição da redução química.

5.1.4 Sulfato

Para E1F2 e E1F3, a concentração média de sulfato no afluente de R2 foi 150 ± 30 mg SO_4^{2-} /L. Já a concentração média de sulfato no efluente foi de 15 ± 10 mg SO_4^{2-} /L (Figura 5.3). Assim, a eficiência média de remoção de sulfato foi de $90 \pm 7\%$.

Figura 5.3 – Concentração de sulfato afluente ($\blacktriangle$) e efluente ($\triangle$) do R2 durante E1.



Muito embora tenha havido boa remoção de sulfato em R2, não se observou interferência na eficiência de remoção de DB22, exceto para E1F1, quando, provavelmente, ocorreu disputa pelos equivalentes de redução entre o sulfato e o corante DB22. Isso porque, se por um lado as BRS utilizam o sulfato como aceptor de elétrons durante a degradação da matéria orgânica, o sulfeto gerado pode reduzir quimicamente o corante. Assim, no processo de

descoloração redutiva do corante azo, o sulfato é aceptor intermediário de elétrons, quando são reduzidos a sulfeto durante a digestão anaeróbia, após o que os elétrons são transferidos quimicamente para o corante, que é aceptor final do processo de descoloração. Nota-se que a possibilidade de haver um aceptor de elétrons intermediário no processo de descoloração redutiva não altera a eficiência de remoção de DB22, o que sugere que a eficiência de remoção pela via enzimática direta seja compensada pela da redução química pelo sulfeto.

Rasool et al. (2015), operando RBS em escala de bancada, tratando efluente sintético, relatam que não observaram mudança na eficiência de remoção de sulfato (82-98%) quando passaram a introduzir 100 mg/L de corante azo DR 80 (tetra-azo) ao efluente sintético, nem mesmo quando a concentração de DR 80 foi aumentada para 200 mg/L, sugerindo que havia disponibilidade de elétrons suficiente para garantir a redução de sulfato e a remoção de cor.

Porém, quando Rasool et al. (2015) reduziram a DQO afluente de 3000 para 1500 mg/L, a eficiência de remoção de sulfato caiu para 45-70%, caindo ainda mais (10-30%) quando a DQO afluente foi reduzida para 500 mg/L. Desse modo, os autores afirmam que quando o substrato doador de elétrons foi fornecido em quantidade além da requerida estequiometricamente para remoção de corantes azo e de sulfato, resultou na remoção elevada de ambos. Já para condições limitantes de substrato, ocorreu competição pelos equivalentes de redução, sendo que a eficiência de remoção do sulfato foi bem mais prejudicada que a de cor, sugerindo que o potencial de oxiredução do corante DR 80 é superior ao da redução de sulfato.

van der Zee et al. (2003) reportam que uma vez que a coloração pode ser removida por sulfeto, a atividade biológica não é um pré-requisito para a redução do corante azo. Como o sulfeto está inevitavelmente presente em ambientes anaeróbios que contenham compostos de enxofre, a redução química do corante azo irá contribuir para o processo global de descoloração nestas condições. Essa observação vai ao encontro dos resultados desse trabalho, posto que, possivelmente, a redução enzimática direta de corantes azo em R1 mostrou-se compensada pela redução química pelo sulfeto advindo da redução biológica do sulfato, durante a degradação da matéria orgânica em R2, a partir da segunda fase.

Libra et al. (1997), operando reatores em batelada, demonstraram a importância das BRS na taxa de descoloração do corante azo C.I. *Reactive Orange*, pois em seus experimentos a descoloração levou o dobro do tempo na presença de inibidores de BRS. De modo que afirmam que a descoloração química acelera a redução do corante azo.

Rasool et al. (2015) observaram que as concentrações de sulfeto dissolvido diminuíram com um aumento da concentração de DR 80 de 0 a 200 mg/L e aludem que o sulfeto produzido

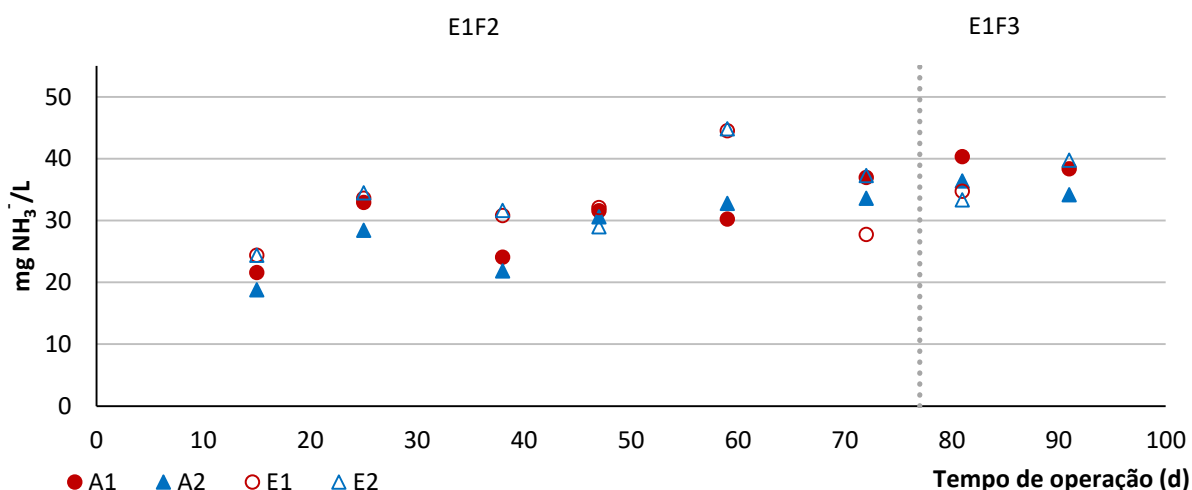
pode reagir quimicamente com o corante azo, o que poderia ajudar a reduzir as concentrações de sulfeto.

Tendo sido observado que houve redução de sulfato em E1F2 e E1F3 em R2 (Figura 5.3), verifica-se que houve atividade de BRS na redução do sulfato a sulfeto. Porém, como não se observou diferença entre as concentrações médias de DB22 dos efluentes de R1 e R2, a competição por elétrons entre o corante azo e o sulfato não interferiu significativamente na eficiência de remoção de DB22.

5.1.5 Amônia, Alcalinidade e AGV

As concentrações médias de nitrogênio amoniacal nos afluentes foram de 28 ± 9 mg NH_3^- /L, tanto para R1 como para R2. As concentrações médias de nitrogênio amoniacal nos efluentes foram de 33 ± 1 mg NH_3^-/L ou NH_4^+/L , tanto para R1 como para R2 (Figura 5.4).

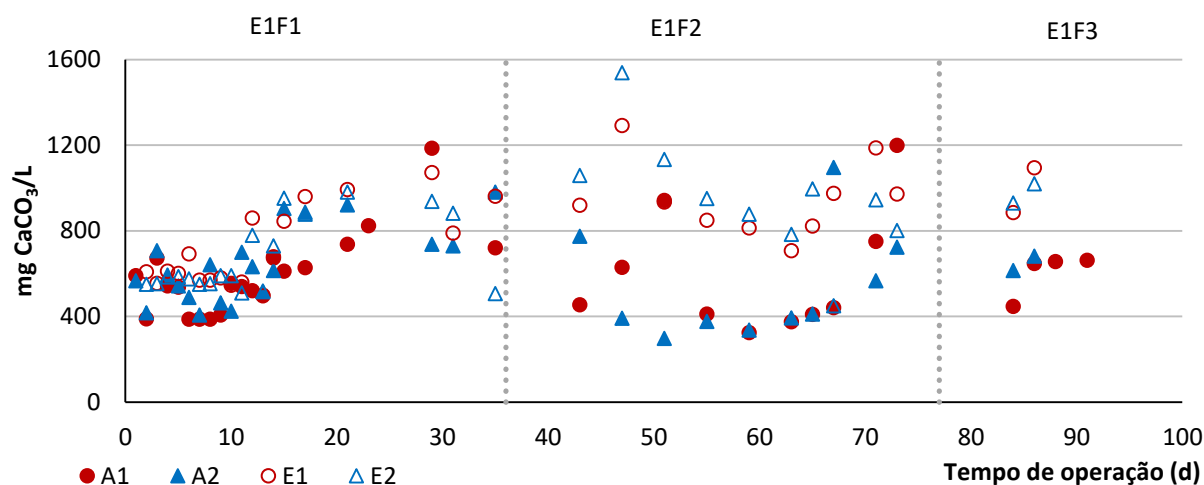
Figura 5.4– Concentrações de NH_3^- afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.



Embora os resultados apontem incremento da alcalinidade nos reatores – em média, de 714 para 1000 mg CaCO_3/L em R1, e de 820 para 900 mg CaCO_3/L em R2 (Figura 5.5) - não se pode atribuir à ocorrência de amonificação, visto que os resultados não evidenciam aumento na concentração de NH_3^- (Figura 5.4) ou não guardam a proporção de 1:0,5 entre os números de moles de NH_3^- e de alcalinidade, que se esperam ser produzidos naquela reação, bem como, pelo fato das aminas aromáticas resultantes da clivagem das ligações azo não serem passíveis de amonificação.

Pela Figura 5.5, é possível observar que no 37º e no 77º dias de operação a alcalinidade nos reatores não variou significativamente, após ter sido sucessivamente duplicada a COV, o que indica a estabilidade dos reatores quanto à capacidade de tamponamento do meio.

Figura 5.5– Alcalinidades parciais afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.

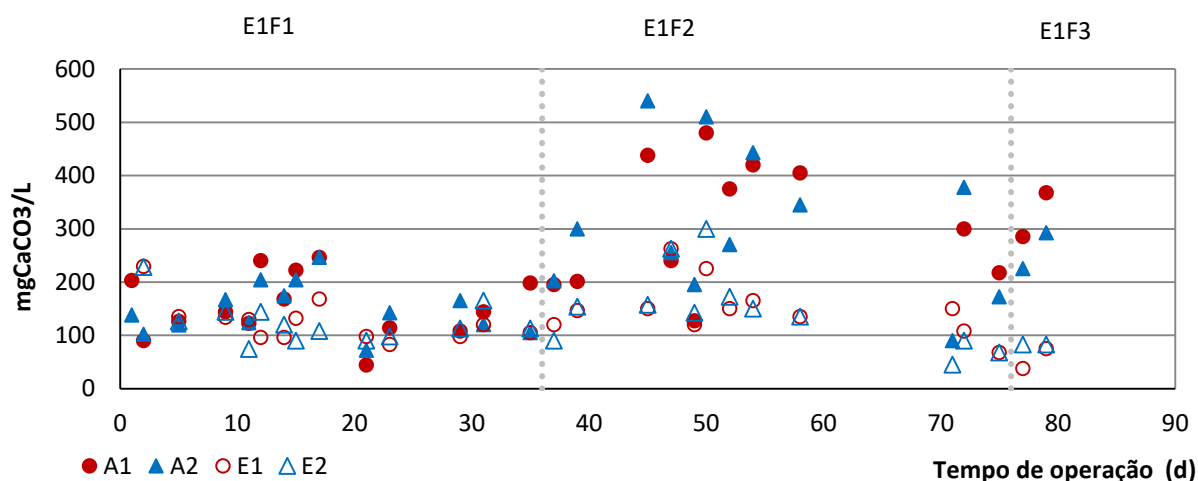


Ferraz et al. (2011) reportam que seus resultados de alcalinidade a bicarbonato no reator UASB foram compatíveis com o processo de amonificação, assegurando assim seu funcionamento estável, uma vez que o efluente do reator apresentou valor médio variando de 377 a 527 mg de CaCO_3/L , enquanto que os valores detectados no afluente foram de 202 a 320 mg CaCO_3/L .

Jonstrup et al. (2011) ressaltam que o pH e a alcalinidade são bons indicadores para monitorar a estabilidade de reatores anaeróbios. Em seus experimentos, citam que a faixa de variação do pH (6,9-7,3) e da alcalinidade (1300-1400 mg CaCO_3/L) não variou em razão da COV aplicada.

No presente trabalho, a concentração média de AGV nos afluentes foi de 243 ± 129 mg HAc/L, tanto para R1 como para R2. Já a concentração média de AGV nos efluentes foi de 127 ± 53 HAc/L, tanto para R1 como para R2 (Figura 5.6). Os resultados evidenciam que não houve acumulação de AGV nos reatores. Cabe destacar que os valores acima da média, em E1F2 e E1F3, foram devidos à acidificação do efluente no tanque de alimentação, cujas amostras foram coletadas para análise depois de mais de 24 horas do preparo do afluente.

Figura 5.6 – AGVs afluentes a (●) R1 e (▲) R2 e efluentes a (○) R1 e (△) R2.



A determinação de alcalinidade e AGV não são indicadores confiáveis para avaliação da estabilidade de reatores anaeróbios. A razão AGV:alcalinidade é a melhor medida para controlar a estabilidade do processo em sistemas anaeróbios. Segundo a *Water Pollution Control Federation* (1987) apud Zhao e Viraraghavan (2004), a relação AGV:alcalinidade entre 0,1 a 0,2 indica a estabilidade de sistemas anaeróbios.

Ferraz et al. (2011) citam terem obtidos valores entre 0,1 a 0,3. Behling et al. (1997) ressaltam que a estabilidade de reatores UASB pode ser alcançada para razão AGV/Alcalinidade menores que 0,4.

Isik & Sponza (2004), operando sistema para tratamento de efluente têxtil sintético (C.I *Direct black* 38, glicose e bicarbonato) composto por reator UASB seguido por tanque de aeração com compartimento de sedimentação em escala de bancada, reportam que a relação AGV/Alcalinidade do reator UASB foi de 0,15, indicando a estabilidade do reator UASB.

Em E1, a relação entre os resultados de alcalinidade parcial e AGV (0,13 a 0,15) indicam a estabilidade operacional dos reatores R1 e R2, de modo que pode-se estimar que não houve acumulação de AGV nos reatores, mas sim uma relação sintrófica entre os microrganismos presentes.

5.1.6 pH e ORP

Durante todo o E1, ambos os reatores UASB apresentaram a mesma faixa de variação do pH e média de ORP. O pH esteve entre 6,8 a 7,2; 7,2 a 7,4 e 7,3 a 7,6, para os afluentes de R1 e R2, para o efluente de R1 e para o efluente de R2, respectivamente. Os valores médios do

potencial redox do afluente foram próximos a 74 mV para os afluentes e -326 mV para os efluentes, tanto de R1 quanto R2. Assim, mesmo apontando ligeiro incremento no pH do R2, não houve diferença significativa entre as faixas de pH, nem entre os ORPs entre R1 e R2, durante o E1, indicando que a redução de sulfato e a remoção de corante ocorrem sob condições aproximadas de pH e ORP.

5.2 Experimento 2 (E2)

5.2.1 Caracterização do efluente sintético

Na Tabela 5.2, estão apresentados os valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético durante o E2.

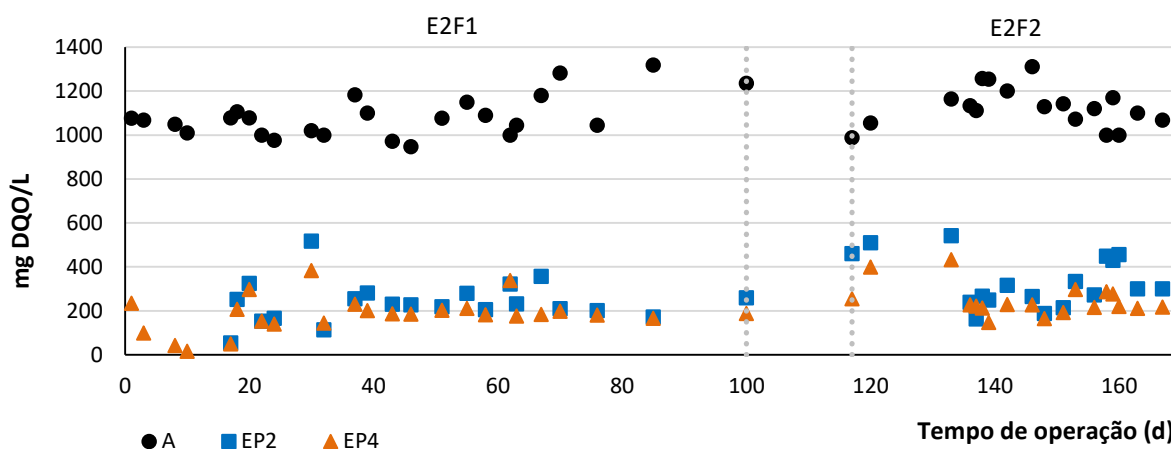
Tabela 5.2 – Valores médios dos parâmetros de caracterização do efluente sintético.

Parâmetro	Unidade	Valores médios	
		E2F1	E2F2
DB22	mg DB22/L	45±4	46±3
DQO	mg O ₂ /L	1083±96	1126±91
Sulfato	mg SO ₄ ⁻² /L	222±54	1407±132
pH		7,1±0,2	7,1±0,2
Salinidade	‰	2,2±0,2	3,0±0,5
Potencial de oxirredução	mV	83±11	84±12
Alcalinidade parcial	mg CaCO ₃ /L	443±55	432±66

5.2.2 DQO

Para evitar perda de lodo por desestabilização devido a abertura do registro durante a coleta, o monitoramento do compartimento anaeróbio (P2) só iniciou após o 17º dia de operação. O aumento da eficiência de remoção de DQO observada nos primeiros dias de operação sugere que pode ter havido adsorção de matéria orgânica ao lodo (Figura 5.7).

Figura 5.7 – DQO no afluente (●), no P2 (▲), à saída da câmara anaeróbia, e no P4 (■), à saída da câmara microaerada, durante o E2.



Durante a fase E2F1, as médias das DQOs foram 240 ± 78 e 184 ± 83 mg DQO/L para o efluente da zona anaeróbia (P2) e da zona microaerada (P4), respectivamente. Na E2F2 as médias de DQO no P2 e no P4 foram 331 ± 71 e 246 ± 78 mg DQO/L, respectivamente. Desse modo, a eficiência de remoção de matéria orgânica caiu de 78 ± 9 e $83 \pm 6\%$ no P2 e no P4, respectivamente, para 71 ± 10 e $78 \pm 6\%$ quando a relação DQO/sulfato foi reduzida de 4,8 para 0,8. Os testes estatísticos confirmam a diferença entre as médias de DQO entre as fases E2F1 e E2F2, tanto para P2 quanto para P4 (Ver Tabela 1.3 do Anexo).

Quanto à zona anaeróbia do reator, a menor eficiência de remoção de DQO para a relação DQO/sulfato 0,8 ($71 \pm 10\%$), na E2F2, pode ser atribuída à competição entre BRS e BPM pelos equivalentes de redução disponíveis no meio. Os dados corroboram com a hipótese de que, em ambientes com baixa relação DQO/sulfato (onde a DQO é limitada), as BRS tornam-se mais competitivas, o que torna maior o fluxo de elétrons para as BRS se comparado a ambientes onde há limitação de sulfato (onde há DQO em excesso).

Os resultados de DQO desse trabalho sugerem que as BRS presentes no reator são oxidadoras incompletas da matéria orgânica ou que a atividade das BRS é mais lenta que a das BPM. Porém, os resultados de AGV apontam para direção oposta, sendo em média 191 ± 55 e 112 ± 24 mg HAc/L no P2, respectivamente, para E2F1 e E2F2. De modo que houve menor acumulação de AGV para a relação DQO/sulfato 0,8. Assim, a eficiência de DQO observada para E2F2 foi menor devido à maior produção de compostos recalcitrantes gerados a partir da degradação dos corantes azo, mais especificamente aminas aromáticas.

Como a perda de eficiência de remoção de DQO entre E2F1 e E2F2 não foi expressiva ($\approx 7\%$) quando o reator foi submetido a condições limitantes de DQO, houve predominância

das BPM em relação às BRS durante todo o E2, especialmente considerando-se a origem metanogênica do lodo. Os resultados desse estudo reforçam a hipótese de que as BPM e BRS convivem em um mesmo ambiente sob predominância das BPM, mesmo em ambientes com baixa disponibilidade de elétrons, embora termodinamicamente a atividade de BRS seja mais favorável. Assim, embora o fluxo de elétrons se torne maior para as BRS em ambientes de baixa relação DQO/sulfato, as BPM predominam no meio, tornando-se responsáveis por maior parte da degradação da matéria orgânica, prejudicando a eficiência de remoção da DQO.

Isa et al. (1986), operando reator anaeróbio de leito fixo (espumas de poliuretano) de alta taxa (COV 10 g DQO/L.d), alimentado com lactato com e sem adição de sulfato, observaram que a competição entre BRS e as BPM mostrou-se desvantajosa para as BRS. Os autores evidenciam menor eficiência de remoção de DQO, pela menor quantidade da fração de metano na composição do biogás, de $82,4 \pm 0,6\%$ para $72,8 \pm 2,1$ quando a relação DQO/sulfato caiu de 10 para 2. Ademais, demonstram que as BRS se tornaram mais competitivas para menores relação DQO/sulfato, pois o fluxo de elétrons para as BRS aumentou, aproximadamente, de 11 para 34%. Porém, tendo em vista que o maior deslocamento de elétrons foi para as BPM ($\approx 88\%$ e 68% , respectivamente, para DQO/sulfato 10 e 2), os autores sugerem que as BPM predominaram o ambiente para as condições testadas. Os autores explicam que a predominância ocorreu devido à maior capacidade de colonização e aderência ao meio suporte pelas BPM, uma vez que a relação entre o número de bactérias aderidas à esponja e o número de bactérias presentes no efluente foi bem menor para as BRS (30) do que para as BPM (2000).

Hu et al. (2015) avaliaram o efeito da relação DQO/sulfato em reatores UASB de bancada (6 L) no tratamento de efluente sintético composto por acetato e etanol como doadores de elétrons, e relatam que a remoção de DQO diminuiu de 89,1 para 79,2%, quando a relação DQO/sulfato caiu de 20 para 0,5. Os autores observaram que para relação DQO/sulfato 20, 80% da DQO é convertida a metano, enquanto que para relação 0,5, apenas 58% da DQO é convertida a metano. Os autores afirmam que as BPM predominaram o meio para todas as relações DQO/sulfato testadas, reportando que a porcentagem de elétrons utilizados pelas BPM foi de 96,5 a 80% enquanto para as BRS foram apenas de 3,5 a 20%, respectivamente para as relações DQO/sulfato 20 e 0,5,

Camiloti et al. (2014) operaram reator anaeróbio de leito (espuma de poliuretano) fixo estruturado (volume útil de 4,77 L) para tratamento de efluente sintético complexo (sacarose, amido e celulose como fonte de carbono), sob diferentes relações DQO/sulfato (6,1; 3,5; 1,7 e 0,72). Os autores relatam que a eficiência de remoção de DQO não alterou significativamente

($62\pm 1\%$, $83\pm 9\%$ e $82\pm 7\%$) com a diminuição da relação DQO/sulfato de 6,1 até 1,7. Porém, observaram que a eficiência caiu para $61\pm 7\%$ quando a DQO/sulfato foi reduzida para 0,72. Os autores atribuem o fato à deficiência de doadores de elétrons, sugerindo que as BRS competiram de modo mais significativo para relação DQO/sulfato 0,72. Em razão de terem observado, para todas as condições analisadas, que os valores da atividade específica das BRS (13 a 20%) foram inferiores aos das BPM (51 a 89%), os autores concluem que as BRS competem com bactérias metanogênicas, acidogênicas e acetogênicas pelos elétrons disponíveis, mas não desempenham papel principal no processo global de remoção de MO.

Operando sistema de tratamento composto por dois reatores UASB em série para tratamento de efluente de fábrica de fibra acrílica, comumente utilizada para confecção de tecidos, Li et al. (2012) relatam que as eficiências de remoção de DQO no reator sulfidogênico (primeiro reator da série) e no sistema foram, respectivamente, 3 e 8% para a relação DQO/sulfato igual a 0,5. Os autores atribuem a baixa eficiência de remoção de DQO à baixa atividade das BRS, haja visto a elevada concentração de sulfato efluente (> 6000 mg/L). Com adição de glicose como fonte extra de carbono (DQO/sulfato 4,7), as eficiências de remoção de DQO subiram para 35 e 71%, respectivamente, para o reator sulfidogênico e para o sistema em série. Os autores concluem que, para a relação DQO/sulfato 0,5, as BRS prevaleceram sobre as BPM, resultando em baixa remoção de DQO, e que, para DQO/sulfato 4,7, as BPM prevaleceram sobre as BRS devido à limitação da concentração de sulfato.

Ozdemir et al. (2013), operando reator anaeróbio compartimentado, em escala piloto de 19 L, para tratamento de efluente têxtil sintético (mono azo *Reactive Dye Remazol Brilliant Violet*), relatam que a remoção de DQO manteve-se praticamente constante quando aumentaram a relação DQO/sulfato de 0,67 (87%) para 0,8 (89%). A inexpressiva variação da eficiência de remoção de DQO obtida por esses autores parece estar relacionada ao pequeno incremento da relação DQO/sulfato, que foi insuficiente para favorecer deslocamento de elétrons para as BPM e suficiente para se verificar maiores incrementos na eficiência de remoção de DQO.

Não obstante os resultados que coadunam com os obtidos nesse trabalho, alguns autores reportam que não observaram efeitos significativos na eficiência de remoção de DQO dada a variação da relação DQO/sulfato.

Subtil et al. (2012) avaliaram o efeito da variação da concentração de sulfato afluente na eficiência de tratamento de um reator UASB (28 m³; TDH 8 h) e relatam que a variação da relação DQO/sulfato (1.16 a 1.81) não afetou a eficiência de remoção de DQO (54%). Os autores atribuem o comportamento à presença numerosa de BRS, que utilizam o carbono

orgânico no metabolismo assimilativo. Ao que parece, as variações da relação DQO/sulfato estudadas por esses autores não foi suficientemente grande para provocar efeitos significativos na eficiência de remoção de DQO.

Cirik et al. (2013), em seus estudos operando RBS, relatam que durante a fase anaeróbia não observaram diferença significativa na eficiência de remoção de COT devido ao aumento da concentração de sulfato inicial (70-480 mg/L). Talvez porque a menor relação DQO/sulfato tenha sido 3 a 4 vezes superior à teórica necessária para haver oxidação da matéria orgânica pela redução de sulfato (0,67).

De modo contrário, alguns pesquisadores relatam que a eficiência de DQO é maior para menores relações DQO/sulfato. Yurtsever et al. (2016) avaliaram o desempenho de sistema composto por reatores de membrana (anaeróbio seguido por aeróbio) para o tratamento de águas residuais têxteis sintéticas, no qual variaram a relação DQO/sulfato de 0,67 a 2,0, e relatam que a eficiência de remoção de DQO no reator anaeróbio diminuiu de 76% para 68% com o aumento da relação DQO/sulfato. Os autores justificam que a eficiência de remoção de DQO foi menor por causa do aumento do produto microbiológico solúvel (em termos de DQO) do efluente, que aumentou consideravelmente quando a relação DQO/sulfato variou de 0,67 a 2,0. Sugerindo que o aumento da relação DQO favoreceu a atividade das BPM mas provocou lise das BRS, que foram arrastadas para fora do reator.

McCartney e Oleszkiewicz (1993) realizaram testes em frasco de soro para investigar o efeito de teores elevados de sulfato e sulfeto de hidrogênio não ionizado (260 mg/L) durante a digestão anaeróbia do acetato (1 g/L), utilizando lodo aclimatado e não aclimatado ao ambiente sulfetogênico. Para o lodo aclimatado, não observaram produção de propionato e relatam que as relações molares entre o lactato consumido, o sulfato reduzido e o acetato produzido observadas foram mais próximas à esperada quando não há atividade de BPM (1:0,5:1) para a relação molar DQO/sulfato 1:1 (1:0,62:1,18) do que para a relação molar DQO/sulfato 1:4 (1:0,85:0,99). Já para o lodo não aclimatado e relação molar DQO/sulfato 1:1 (0,67 g/g), os autores observaram acumulação de propionato – evidenciando degradação do acetato por BPM, e relatam que a relação lactato consumido, acetato e propionato produzidos observada (1:0,57:0,96) foi coerente com a relação estequiométrica esperada (1:0,5:0,63) quando não há atividade BPM apenas para a produção de acetato, mas não quanto à produção de propionato. Assim, os autores concluem que apenas a relação DQO/sulfato não é suficiente para mensurar a competição entre BRS e BPM.

Contudo, infere-se que a relação DQO/sulfato afeta significativamente a via de redução do sulfato, mas a faixa de variação para competição de BRS e BPM na literatura é contraditória

(CAMILOTI et al., 2014). Isso porque muitos fatores devem ser avaliados para avaliar a competitividade entre as BRS e BPM, tais como cinética, capacidade de imobilização da biomassa e condições ambientais (concentração de sulfeto, temperatura e pH).

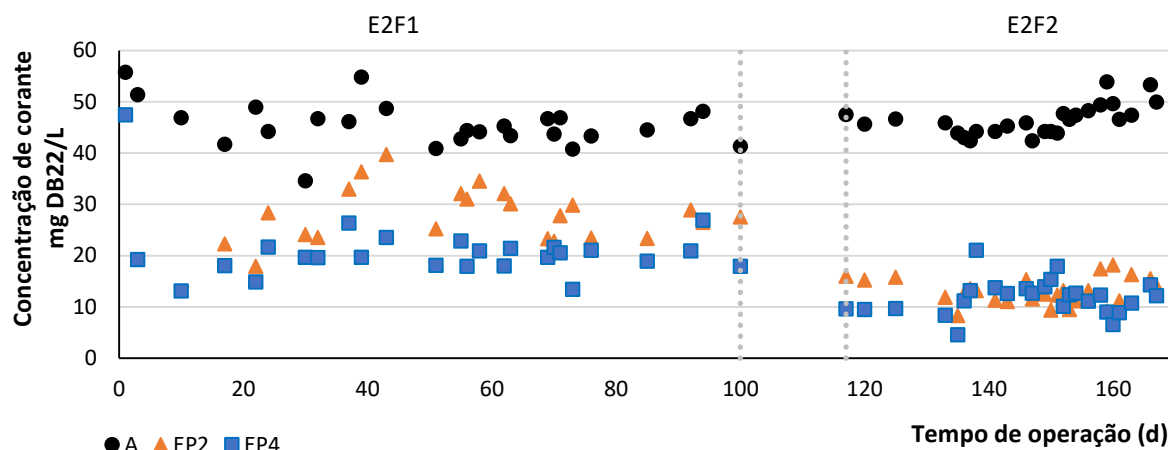
Mesmo não sendo a finalidade precípua da zona microaerada, pelos os resultados do E2 (Figura 5.7), observa-se que os microrganismos presentes na zona microaerada contribuíram para a eficiência global de remoção de DQO do sistema, sendo capazes de degradar parte da DQO recalcitrante à digestão anaeróbia. Durante a E2F1 (DQO/sulfato 4,8), as concentrações médias das DQOs efluentes a P2 e P4 foram 240 ± 95 e 184 ± 70 mg DQO/L, respectivamente. Já para E2F2 (DQO/sulfato 0,80,8), as concentrações médias no P2 e no P4 foram 331 ± 70 e 246 ± 78 mg DQO/L, respectivamente. O incremento da DQO entre E2F1 e E2F2 deve estar relacionado à maior produção de aminas aromáticas recalcitrantes à digestão de anaeróbia.

Baêta et al. (2015) operaram sistema para tratamento de efluente têxtil sintético (corante azo *Remazol Golden Yellow*) composto de reator anaeróbio seguido por reator aeróbio, em escala de bancada, e relatam que o reator aeróbio foi capaz de degradar os compostos recalcitrantes produzidos da degradação do corante (aminas aromáticas) ou AGVs, contribuindo para remoção global de DQO do sistema.

5.2.3 Corante azo DB22

Durante a fase E2F1, as concentrações médias de DB22 foram 45 ± 5 , 28 ± 5 e 20 ± 3 mg DB22/L, respectivamente, para o afluente, a zona anaeróbia (P2) e para a zona microaerada (P4). Já na E2F2, as médias de DB22 no afluente, no P2 e no P4 foram, respectivamente, 46 ± 3 , 13 ± 3 e 12 ± 3 mg DB22/L. Desse modo, a eficiência de remoção de DB22 aumentou de 38 ± 11 e $56 \pm 7\%$ no P2 e no P4, respectivamente, para 72 ± 6 e $75 \pm 7\%$ quando a relação DQO/sulfato foi reduzida de 4,8 para 0,8, pelo aumento da concentração de sulfato. Os testes estatísticos confirmam a diferença entre as concentrações médias de DB22 entre as fases E2F1 e E2F2 tanto para P2 quanto para P4 (Ver Tabela 4.3 do Anexo). A Figura 5.8 representa os valores das concentrações de DB22 afluente, no P2 e no P4, durante o E2.

Figura 5.8 – Concentração de DB22 afluyente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.



Embora não fosse esperado, os resultados apontam que houve remoção de DB22 na zona microaerada, principalmente em E2F1, sugerindo que houve nichos de bactérias anaeróbias ou que o oxigênio fornecido não foi suficiente para promover microaeração ao longo de todo o compartimento, especialmente por ter sido aplicada aeração pontual no início da zona microaerada. Ozdemir et al. (2013), operando reatores compartimentados, também não observaram diminuição na remoção global de cor na zona microaerada do reator e atribuem o fato à sua estrutura compartimentada.

Em estudo utilizando sistema de tratamento composto por reator UASB seguido por tanque de aeração com compartimento de sedimentação, para tratar efluente real de uma indústria de tingimento de lã, Isik e Sponza (2006) reportam que a eficiência de remoção de cor foi de 83 e 23% para o reator UASB e para o reator aeróbio, respectivamente.

Embora visualmente não se percebessem variações no matiz de cor entre P2 e P4 (Figura 5.9), eventualmente foi possível observar aumento da concentração de DB22 após a zona microaerada, sugerindo que compostos recalcitrantes à zona anaeróbia (aminas aromáticas) sofreram oxidação na zona microaerada, originando compostos que absorvem luz no mesmo comprimento de onda do DB22.

Figura 5.9 – Amostras centrifugadas do afluente, do P2 e do P4 (da esquerda para a direita).



Algumas das aminas podem sofrer auto-oxidação quando expostas ao ar (VAN DER ZEE, et al., 2003). O reaparecimento da cor após tratamento anaeróbio de efluentes têxteis sintéticos é devido à formação de novos corantes azo após contato da amostra com o oxigênio. Isso porque as aminas aromáticas são instáveis e, mesmo na forma de produtos químicos puros devidamente armazenados, são passíveis de degradação, originando produtos coloridos (KNAPP;NEWBY, 1995). Entretanto, Wijetunga et al. (2008), em seus estudos operando reator UASB, não observaram a ocorrência desse fenômeno.

Isik e Sponza (2004), operando sistema para tratamento de efluente têxtil sintético (C.I *Direct Black 38*, glicose e bicarbonato) composto por reator UASB seguido por tanque de aeração com compartimento de sedimentação, em escala de bancada, reportam que a eficiência de remoção de cor, que foi de 81% somente no reator UASB, diminuiu para 67% (UASB+tanque de aeração) depois que o efluente passou pelo tanque de aeração. Os autores supõem que a degradação anaeróbia do corante deve ter produzido compostos intermediários que foram autooxidados no tanque de aeração gerando compostos coloridos.

Naimabadi et al. (2009), operando reator anaeróbio compartimentado seguido por reator aerado de leito fixo, reportam que, como esperado, não ocorreu remoção de cor no reator aerado e que, eventualmente, ocorreu aumento da cor devido a processos de auto-oxidação dos metabólitos da degradação do corante.

Hakimelahi et al. (2012), operando RBSs (5,5 L) em dois estágios (anaeróbio/aeróbio) para diversas concentrações de corante mono azo *Acid Red 18* (0-280 mg/L), relatam que o pico a 506 nm do início de ciclo diminuiu após a fase anaeróbia, enquanto um ligeiro incremento, relativo ao fim da fase anaeróbia, foi observado após a fase aeróbia (acima de 4 mg O₂/L).

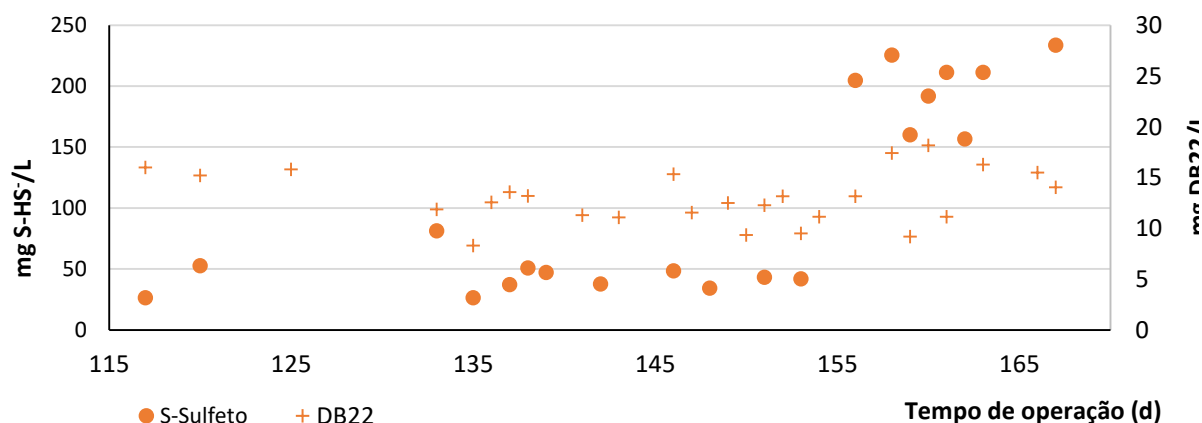
Yurtsever et al. (2016), avaliando o desempenho de sistema composto por reatores de membrana (anaeróbio seguido por aeróbio) para o tratamento de águas residuais têxteis

sintéticas, relatam que remoção do corante foi atingida quase completamente no reator anaeróbio (98,7%), ao passo que a concentração de corante aumentou ligeiramente no reator aeróbio (de $2,5 \pm 1,5$ para $11,9 \pm 4$ mg/L), devido à auto-oxidação de aminas aromáticas.

As características geométricas do reator utilizado no presente trabalho durante E2 foram capazes de promover a remoção de cor no compartimento microaeróbio, principalmente em E2F1. Dada a ocorrência habitual de sulfeto no P4, pode-se supor que a aeração fornecida só foi suficiente para promover a degradação das aminas aromáticas e a oxidação de parte do sulfeto. Assim, a remoção DQO observada entre P2 e P4 poderia ter ocorrido em nichos anaeróbios, explicando a remoção de cor que, eventualmente, aconteceu na zona microaerada. Mas é provável que a remoção na zona microaerada seja, principalmente, devido à via química por sulfeto.

Uma vez esperado que a descoloração reductiva de corantes azo possa ocorrer por via direta durante a digestão anaeróbia ou pela oxidação química do sulfeto a enxofre elementar e que houve diminuição na remoção de DQO (de 78 ± 9 para $71 \pm 10\%$) com a diminuição da relação DQO/sulfato para 0,8, ou seja, menor descoloração pela via enzimática direta por meio da digestão anaeróbia, o aumento da remoção de cor observada nesse estudo pode ser relacionado à remoção química por sulfeto, cuja concentração aumentou de 10 ± 12 para 110 ± 83 mg S-HS⁻/L no P2, quando a relação DQO/sulfato foi diminuída de 4,8 para 0,8 (Figura 5.10).

Figura 5.10 – Concentrações de S-HS⁻ (●) e de DB22 (+) no P2 durante o E2F2.



Curioso notar que, embora tenha havido aumento da eficiência de remoção de cor com a diminuição da relação DQO/sulfato de 4,8 para 0,8 – onde se supõe que o sulfeto contribuiu para remoção da cor, devido à redução química do corante – houve baixa correlação entre a remoção de cor e elevadas concentrações de sulfeto no reator anaeróbio (Ver Tabela 5.3 do

Anexo). Pois, nos últimos 10 dias de operação, é possível observar o aumento da concentração de sulfeto de 44 ± 14 para 200 ± 31 mg S-HS⁻/L no P2, sem efeito significativo na remoção de DB22 (Figura 5.10).

Boonchayaanant et al.(2013), operando três reatores anaeróbios compartimentados para tratamento de efluente têxtil sintético (azo *Acid Red 18*) sem adição de sulfato e com adição de sulfato (sob relações DQO/sulfato 2,5 e 0,6), relatam que houve aumento na eficiência de remoção de cor devido à adição de sulfato. Porém, não observaram diferença entre as eficiências de remoção de cor entre os reatores que foram operados com relação DQO/sulfato 2,5 e 0,6. De modo que concluem que a presença de sulfato pode aumentar a eficiência de remoção de cor, mas o excesso de sulfato não proporcionou aumento significativo na remoção de cor.

van der Zee et al. (2003), ao realizarem testes em frascos de vidro (117 mL) para verificar o efeito da concentração de sulfato (0 a 5760 mg/L) na taxa de descoloração de efluente têxtil sintético (azo *Reactive Red 2* e 1000 mg DQO/L), reportam que ocorreu remoção simultânea de sulfato e corante e que o sulfeto biogênico contribuiu para a redução química do corante.

Yoo et al. (2001) realizaram testes em batelada com cultura anaeróbia mista para avaliar a participação das BPM e BRS na degradação de efluente sintético (mono azo *Reactive Orange 96*), utilizando inibidores específicos para BPM e BRS. Os autores concluem que o sulfeto gerado pelas BRS reduziu quimicamente o corante, por observarem que a inibição de BRS resultou em aumento, de 40 horas para 120 horas, no tempo necessário para alcançar 95% de descoloração. Por outro lado, afirmam que as BPM não tiveram participação no processo de descoloração por não terem observado efeito na remoção de cor ao utilizarem inibidores de BPM.

Prato-Garcia et al. (2013) relatam que, em seus testes de batelada para avaliar o efeito do sulfeto biogênico para remover o corante *Acid Orange 7*, aproximadamente 100% da cor foi removida para concentração de sulfeto inicial de 730 mg/L, e apenas aproximadamente 40% para concentração de sulfeto inicial de 177 mg/L. Os autores concluem que a descoloração dos corantes ocorreu por meio de redução química extracelular, em que o sulfeto gerado na respiração do sulfato proveu os equivalentes de redução necessários para a clivagem da ligação azo.

Rasool et al. (2013), ao realizarem ensaio anaeróbio de batelada em erlenmyer para avaliação da taxa de degradação do corante *Direct Red 80* (250 mg/L) sob diferentes relações DQO/sulfato (3 a 0,6), relatam que o sulfato não causou efeito sobre a remoção de corantes, nem mesmo para a relação DQO/sulfato 0,6. Os autores ressaltam que a taxa de remoção de corante não aumentou com os aumentos da carga de sulfato e da produção de sulfeto, e

concluem que o mecanismo de redução biológica regulou a remoção global corante, de modo que a remoção química por sulfeto pôde ser negligenciada.

Rasool et al. (2016) realizando testes abióticos em batelada para avaliar a remoção química de corante (*Coton Red B*) sob diversas concentrações de sulfeto (até 500 mg/L), observam que a eficiência de remoção foi limitada a 6% para concentração de sulfeto igual a 250 mg/L. Porém ressaltam que a remoção completa do corante foi obtida em bioreatores, indicando que o mecanismo biológico de remoção de cor é o mais relevante.

Rasool et al. (2015), operando três RBSs, relatam perda na eficiência de remoção de cor devido à diminuição da relação DQO/sulfato de 1,25 para 0,42, de 98,23% para 78,46%, 63,35% e 69,13% quando os reatores foram alimentados com lactose, glicose e etanol, respectivamente. Os autores relatam que a remoção da DQO está relacionada à baixa disponibilidade de doadores de elétrons para a clivagem redutiva da ligação azo. Apesar de não fazerem alusão, no estudo desses autores a remoção de cor esteve relacionada a menores concentrações de sulfeto no meio. De fato, uma vez que a relação DQO/sulfato diminui porque a concentração MO foi menor, toda a comunidade microbiológica foi afetada, diferentemente desse estudo, onde a relação DQO/sulfato diminui pelo aumento da concentração de sulfato afluente, o que estimulou maior produção de sulfeto, contribuindo para aumentar a remoção do corante.

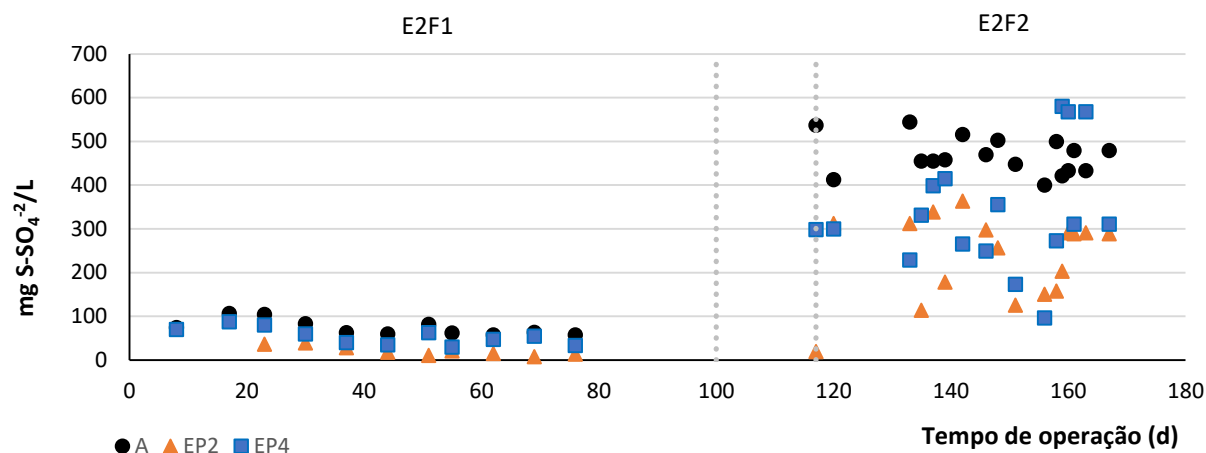
No presente estudo, a eficiência de remoção de DB22 para a relação DQO/sulfato 0,8 foi maior do que para a relação 4,8, especialmente na zona anaeróbia. Assim, embora ligações azo e o sulfato sejam aceptores de elétrons nos processos de digestão anaeróbia da matéria orgânica, é provável que o sulfeto gerado pela redução do sulfato tenha contribuído para redução química do corante azo.

5.2.4 Enxofre

Durante a fase E2F1, as concentrações médias de enxofre na forma de sulfato foram 74 ± 18 , 21 ± 11 e 55 ± 19 mg S-SO₄⁻²/L, respectivamente, para o afluente, efluente da zona anaeróbia (P2) e para o efluente da zona microaerada (P4). Já em E2F2, as concentrações médias de enxofre na forma de sulfato (S-sulfato) correspondentes ao afluente, ao P2 e ao P4 foram, respectivamente, 467 ± 42 , 228 ± 96 e 337 ± 136 S-SO₄⁻²/L. Desse modo, a eficiência de remoção de sulfato sofreu diminuição de 70 ± 16 para $50 \pm 15\%$ na zona anaeróbia (P2) e aumentou de $30 \pm 25\%$ para $49 \pm 26\%$ na zona microaerada (P4), respectivamente, quando a relação DQO/sulfato afluente foi diminuída de 4,8 para 0,8. Os testes estatísticos confirmam a

diferença entre as concentrações médias de S-sulfato entre as fases E2F1 e E2F2 apenas para a zona anaeróbia (P2) (Ver Tabela 6.3 do Anexo). A Figura 5.11 representa a variação da concentração de sulfato no afluente, no P2 e no P4, durante o E2.

Figura 5.11 – Concentrações de $S-SO_4^{2-}$ afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.



Levando-se em consideração a zona anaeróbia, a menor eficiência de redução de sulfato observada na E2F2 pode ser relacionada à indisponibilidade de matéria orgânica, muito embora teoricamente a relação DQO/sulfato (0,67) estivesse sendo satisfeita. Cabe observar que a quantidade de sulfato que foi reduzido em E2F2 foi 4,5 vezes superior à quantidade de sulfato reduzido em E2F1, o que indica a maior atividade das BRS para menores relações DQO/sulfato. A relação teórica de DQO/sulfato 0,67 é válida para culturas completamente dominadas por bactérias redutoras de sulfato mas, em culturas mistas, a competição pela matéria orgânica pode requerer concentração de DQO mais elevada, dependendo das condições operacionais e da origem da cultura (YURTSEVER; ÇINAR; SAHINKAY, 2016).

Rasool et al. (2013) destacam que embora a eficiência de remoção de sulfato nos experimentos dos autores tenha diminuído (98,37-70,94%) com o aumento da concentração de sulfato (1000-5000 mg/L), a taxa específica de remoção de sulfato aumentou consideravelmente (0,83-29,56 mg/gCel.h), demonstrando que as águas residuais têxteis com concentrações elevadas de sulfato podem ser tratadas de forma eficaz para reduzir sulfato e corante simultaneamente.

Ozdemir et al. (2013), operando reator anaeróbio compartimentado (RAC), em escala piloto de 19 L, para tratamento de efluente têxtil sintético (mono azo *Reactive Dye Remazol Brilliant Violet 5R/RBV-5R*), reportam que, para as relações DQO/sulfato 0,67 e 0,8, as eficiências de remoção de sulfato foram, respectivamente, 80 e 91%, atribuindo esse fato ao aumento da disponibilidade de doadores de elétrons.

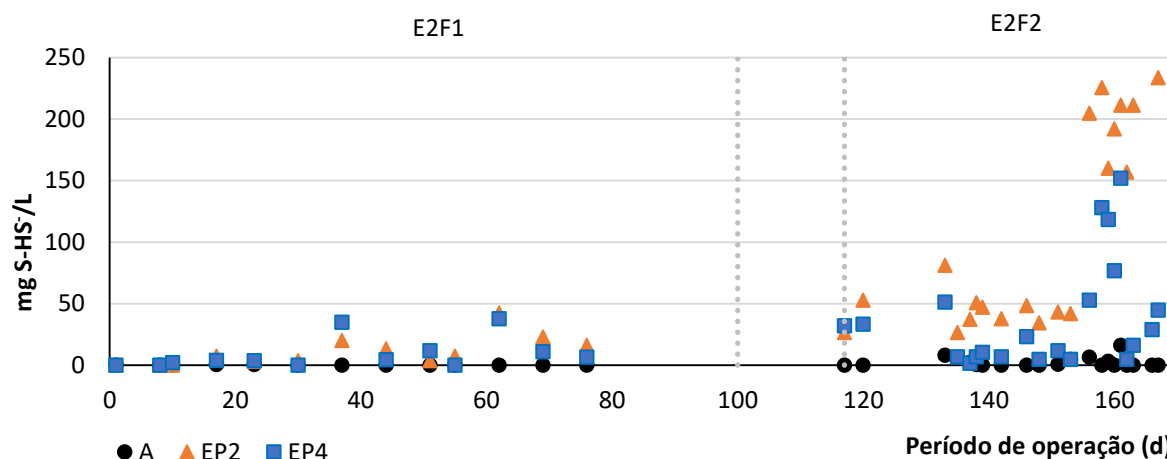
Yurtsever, Çinar e Sahinkay (2016) relatam que a remoção de sulfato variou em razão da relação DQO/sulfato e da concentração de sulfato afluente. No período em que a relação DQO/sulfato e a concentração de sulfato afluente foram, respectivamente, 2 e 500 mg/L, a eficiência de remoção de sulfato foi de 76%; e quando a relação DQO/sulfato e a concentração de sulfato foram 0,67 e 1500 mg/L, respectivamente, a eficiência de remoção de sulfato caiu para 55%. Após retornarem a relação DQO/sulfato para 2, devido à diminuição da concentração de sulfato afluente para 1000 mg/L, a eficiência de remoção de sulfato foi de 95%. Os autores advertem que, mesmo quando a relação DQO/sulfato foi mais elevada do que o valor teórico (0,67) necessário para haver redução completa do sulfato, a remoção do sulfato foi apenas parcial devido à competição entre BPM e BRS.

Hu et al. (2015) avaliaram o efeito da relação DQO/sulfato em reatores UASB de bancada (6L) no tratamento de efluente sintético composto por acetato e etanol como doadores de elétrons, e relatam que a proporção de sulfato reduzido a sulfeto produzido caiu de 69,9 para 10,8%, quando a relação DQO/sulfato caiu de 20 para 0,5, demonstrando que a maior parte do sulfato não é reduzido para baixas relações DQO/sulfato.

Não obstante os resultados obtidos no presente trabalho e os relatados nessa seção, Subtil et al. (2012) reportam que com a variação da relação DQO/sulfato de 1,1 para 1,85 no afluente, a eficiência de remoção de sulfato diminuiu de 45 para 10%, no tratamento de esgoto doméstico em um reator UASB (28 m³; TDH 8 h) em operação há nove anos. Desse modo, concluem que, para baixas relações DQO/sulfato, as BRS prevalecem sobre as BPM.

Praticamente não foi detectado sulfeto no afluente durante o tempo de operação do E2. A Figura 5.12 representa o comportamento das concentrações de sulfeto no afluente, no P2 e no P4. Durante a fase E2F1, as concentrações médias de enxofre na forma de sulfeto (S-sulfeto) foram 10 ± 12 e 9 ± 12 mg S-HS⁻/L, respectivamente, para P2 e para P4. Já na E2F2, as concentrações médias de sulfeto no P2 e no P4 aumentaram, respectivamente, para 110 ± 83 e 44 ± 41 S-HS⁻/L. Os testes estatísticos confirmam a diferença entre as concentrações médias de S-sulfeto entre as fases E2F1 e E2F2 tanto para P2 quanto para P4 (Ver Tabela 7.3 do Anexo).

Figura 5. 12 – Concentrações de S-HS- afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.



Para o cálculo da concentração média de S-sulfeto em P4 durante E2F2 não se levou em conta o período em que a concentração de sulfeto na zona microaeróbia foi superior a 100 mg HS⁻/L (entre os dias 156 e 161), posto que esse fenômeno foi esporádico e deve ser evitado sob pena de não se obter a degradação das aminas aromáticas no compartimento microaerado, que é sua principal finalidade.

O aumento vertiginoso da concentração de sulfeto na zona microaerada observado a partir do 156º dia foi controlado no 161º dia, após a realização das análises, abrindo-se completamente a válvula de controle de fluxo de ar durante 10 minutos, tempo que se verificou ser suficiente para que a degradação das aminas aromáticas voltasse a ocorrer na zona microaeróbia, após o que se retornou a válvula para a mesma abertura de fluxo mantida durante E2. O resultado da análise de sulfeto do 162º dia comprovou que o fornecimento de oxigênio do dia anterior também foi suficiente para promover a oxidação de sulfeto, cuja concentração baixou de 147,84 para 4,67 mg S-HS⁻/L.

Entretanto, nos dias seguintes, observou-se novamente a tendência de elevação da concentração de sulfeto. Sob elevada concentração de sulfato ou, de outro modo, sob condições limitantes de MO, a microaeração promoveu aumento gradual da concentração de sulfeto em P4, provavelmente devido à acumulação gradual de enxofre elementar no meio suporte da zona microaerada (espuma de poliuretano). Com o ambiente microaerado saturado de enxofre elementar, nem a oxidação do sulfeto nem a degradação de aminas aromáticas ocorreram. Assim, foi necessário o controle da aeração de modo a impedir a acumulação de enxofre elementar e garantir a oxidação do sulfeto e a degradação das aminas aromáticas.

Os resultados obtidos nessa pesquisa confrontam com os de Rasool et al. (2015), que relatam que, ao reduzirem a relação DQO/sulfato do afluente de 2,5 para 0,42, a concentração

de sulfeto dissolvido diminuiu de 112 mg/L para 29,0; 9,10 e 10,34 mg/L para RBSs alimentados com lactose, glicose e etanol, respectivamente. Entretanto, os autores diminuíram a disponibilidade de matéria orgânica desfavorecendo a atividade biológica em geral, enquanto no presente estudo a concentração de sulfato afluente aumentou, favorecendo a atividade das BRS.

Ozdemir, et al. (2013), operando reator anaeróbio compartimentado, relatam que, no período de aclimação das bactérias (efluente sem corante), a concentração de sulfeto aumentou progressivamente até 500 mg HS⁻/L. Porém, observaram que a concentração de sulfeto diminuiu quando passaram a introduzir o corante mono azo RBV-5R, e atribuem o fato à disputa por elétrons entre o sulfato e o corante, bem como à toxicidade do subproduto da degradação do corante azo. Os autores observam que a concentração de sulfeto aumentou de 381 para 520 mg/L com o incremento da relação DQO/sulfato de 0,67 para 0,8, atribuindo o fato à maior atividade das BRS. Cabe ressaltar que as relações DQO/sulfato testadas por esses autores favoreceram o desempenho das BRS. Assim, o fato de se ter aumentado a concentração de sulfeto com o aumento da relação DQO/sulfato só ocorreu porque a matéria orgânica já estava indisponível para todo o consórcio biológico, de modo que o acréscimo de fonte extra de carbono proporcionou maior atividade para todos os microrganismos, especialmente o das BRS.

Camiloti et al. (2014) reportam que a concentração de sulfeto no efluente aumentou de 31±6 para 66±7 mg/L quando variaram a relação DQO/sulfato de 3,33 para 1,7. A concentração de sulfeto no efluente aumentou de 31±6 para 66±7 mg/L. Porém, caiu para 35±8 mg/L quando a relação DQO/sulfato foi reduzida novamente de 1,7 para 0,72. Os autores ressaltam que a maior concentração de sulfeto ocorreu para relação DQO/sulfato 1,7, demonstrando que o sulfeto não causou inibição da atividade das BPM, pelo menos para as concentrações observadas (até 66 mg/L).

Amaral et al. (2014) operando sistema de tratamento de efluente têxtil real em escala piloto, compostos por reatores UASB seguido de biofiltro aerado de leito fixo submerso, associam a remoção de sulfato no reator UASB (entre 41 e 54%) à produção de sulfeto, seguida da precipitação do sulfeto com metais sob condições anaeróbias, uma vez que a concentração de ferro inicial era de 5 mg/L e a efluente era 0,1 mg/L. Os autores relatam a ocorrência de precipitado na parte superior do reator UASB, composto por 98% de enxofre. Ademais, a relação DQO/sulfato durante o período de operação do reator foi entre 2,42 e 2,79, superior à relação teórica necessária à redução de sulfato (0,67), de modo a não ter havido limitação de fonte de carbono.

Hu et al. (2015) advertem que, sob concentrações elevadas, o sulfeto é tóxico tanto para as BPM quanto para as BRS, embora a literatura não seja clara quanto à natureza de seu efeito tóxico. Em seus estudos, os autores relatam que a concentração de sulfeto dissolvido (HS^-) aumentou de 29,6 para 205,0 mg/L, acompanhada por leve decréscimo na taxa de produção do metano (0,28 a 0,20 L CH_4 /g DQO), quando a relação DQO/sulfato diminuiu de 20 para 0,5. Enquanto que a concentração de sulfeto livre (H_2S) manteve-se, aproximadamente, 50 mg/L para todas as relações DQO/sulfato (20-5). Os autores concluem que para as concentrações observadas o sulfeto não teve efeito tóxico sobre as BPM e BRS.

5.2.5 Aminas aromáticas

Pela observação da evolução cronológica dos picos de absorbância entre os comprimentos de onda 200 a 300 nm das amostras do afluente do P2 (final da zona anaeróbia) e do P4 (final da zona microaerada) durante E2F1 (Figura 5.13), verifica-se que a formação das aminas começa a se pronunciar a partir do 54º dia (Fig. 5.13 *d*), mas vem a se consolidar efetivamente no 90º dia (Fig. 5.13 *h*). Cabe ressaltar que, devido à proximidade entre P2 e P3, a aeração influenciou as concentrações de sulfeto e de OD e dos picos de absorbância observados no P2, como veremos adiante na análise do perfil longitudinal do reator, o que explica o tempo demasiado que se levou para se observar a formação de aminas no P2. Provavelmente, as aminas produzidas antes do 54º dia estavam sendo degradadas próximo a P2. Porém, a partir do 90º dia o nicho microbiano próximo a P2 passou a ser incapaz de degradar as aminas produzidas ao longo da zona anaeróbia.

Já para E2F2, a variação da relação DQO/sulfato de 4,8 para 0,8, perturbou a zona microaerada quanto à degradação das aminas aromáticas, que esteve relacionada à concentração de sulfeto no P4. Foi possível observar que, para concentrações de sulfeto até 14 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$, ocorreu na zona microaerada a degradação completa das aminas aromáticas, que haviam sido formadas na zona anaeróbia (Figura 5.14 *d*, *e* e *i*). Para valores entre 23 e 32 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$ (Fig. 5.14 *b*, *f* e *g*), a degradação das aminas ocorreu de modo parcial e, a partir de 50 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$, não ocorreu degradação de aminas aromáticas (Fig. 5.14 *c* e *h*).

Figura 5.13 – Absorbâncias para o afluente (contínua), P2 (pontilhada) e P4 (tracejada) durante o E2F1.

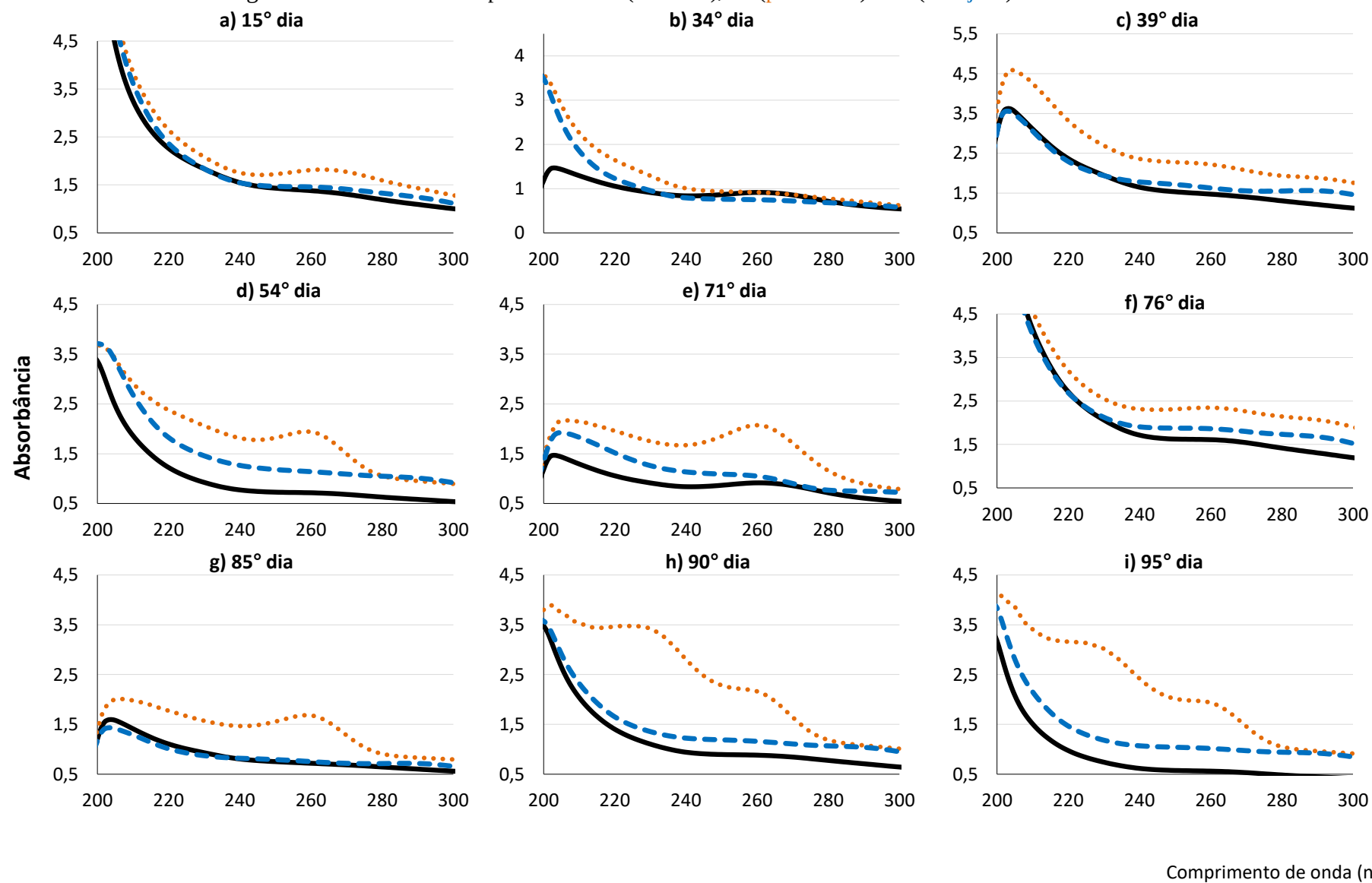
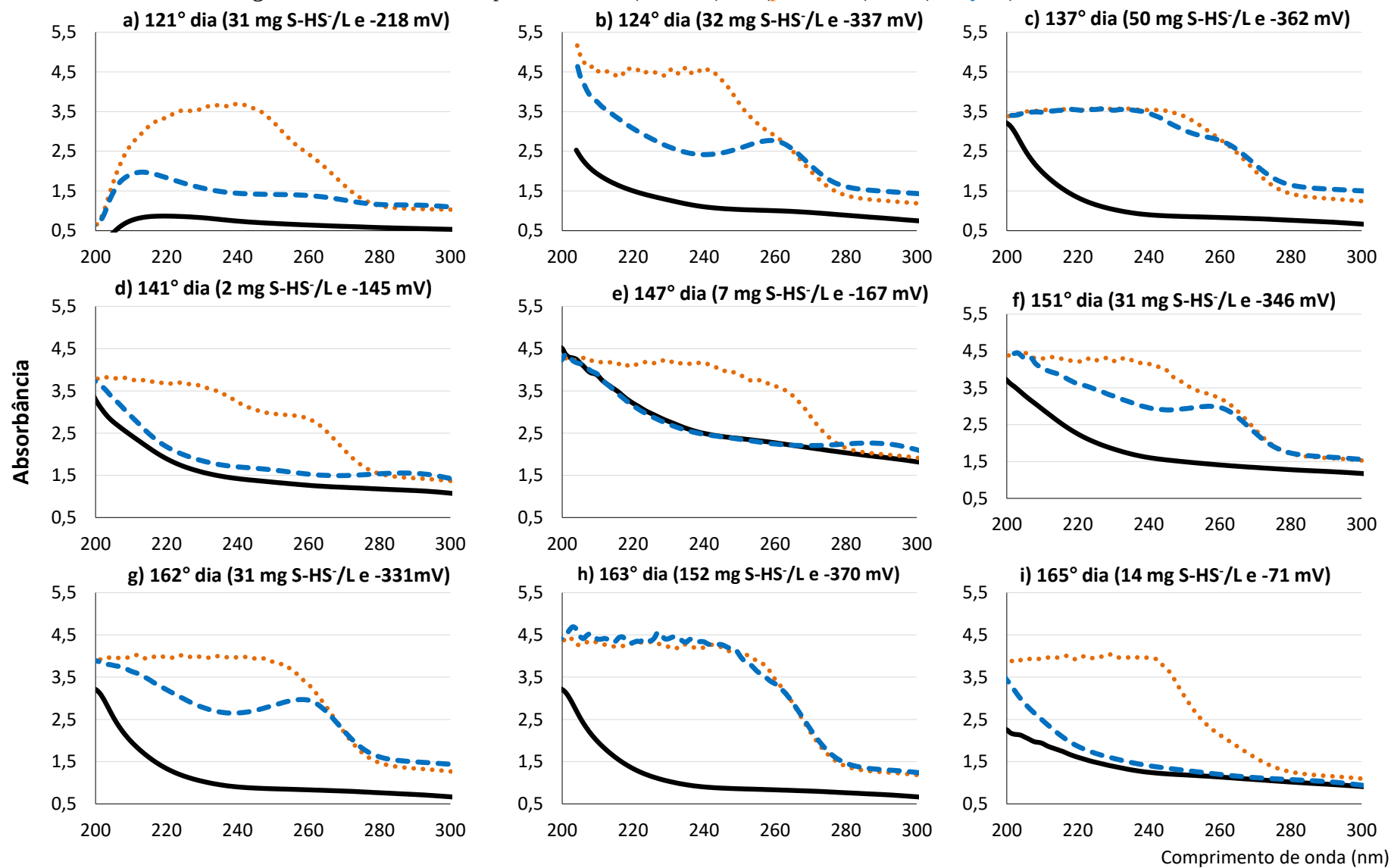


Figura 5.14 – Absorbâncias para o afluente (contínua), P2 (pontilhada) e P4 (tracejada) durante E2F2.



Tendo em vista que a principal finalidade do compartimento microaerado é a degradação de aminas aromáticas, a aeração foi regulada para abertura total da válvula por 10 minutos pela segunda vez, como explicado, tempo suficiente para passar a se observar a degradação das aminas aromáticas e diminuir o teor de sulfeto no P4. Esse procedimento foi realizado nos dias 137° e 163°, quando as concentrações de sulfeto foram, respectivamente, 50 e 1524 mg HS⁻/L.

Supõe-se que abertura máxima da válvula por 10 minutos tenha sido suficiente para oxidar o enxofre elementar que se acumulou na zona microaerada, de maneira a impedir a oxidação do sulfeto e a promover a degradação das aminas aromáticas. A tendência de acumulação de enxofre elementar pode ser confirmada pelo aumento progressivo da concentração de sulfeto e pela incapacidade progressiva de degradação das aminas aromáticas na zona microaerada entre o 121° e 137° dias (Fig. 4.14 a a c), após o início da E2F2, e entre o 138° e o 163° dias (Fig. 4.14 c a h), após a abertura máxima da válvula de aeração por 10 minutos.

Isik e Sponza (2004, 2006), operando sistema para tratamento de efluente têxtil sintético (C.I *Direct black* 38, glicose e bicarbonato) composto por reator UASB seguido por tanque de aeração com compartimento de sedimentação, em escala de bancada, reportam que os efluentes dos reatores exibiram absorbâncias máximas para baixos comprimentos de onda (região UV) devido à aminas aromáticas produzidas através da degradação do corante.

Amaral et al. (2014), operando sistema de tratamento em escala piloto composto por reator UASB seguido de biofiltro aerado de leito fixo submerso, relatam que o efluente do reator UASB apresentou maior absorção de luz na faixa do espectro UV do que o efluente do biofiltro aerado, concluindo que a remoção de cor no reator UASB ocorreu via formação de aminas aromáticas, que foram removidas no reator aeróbio.

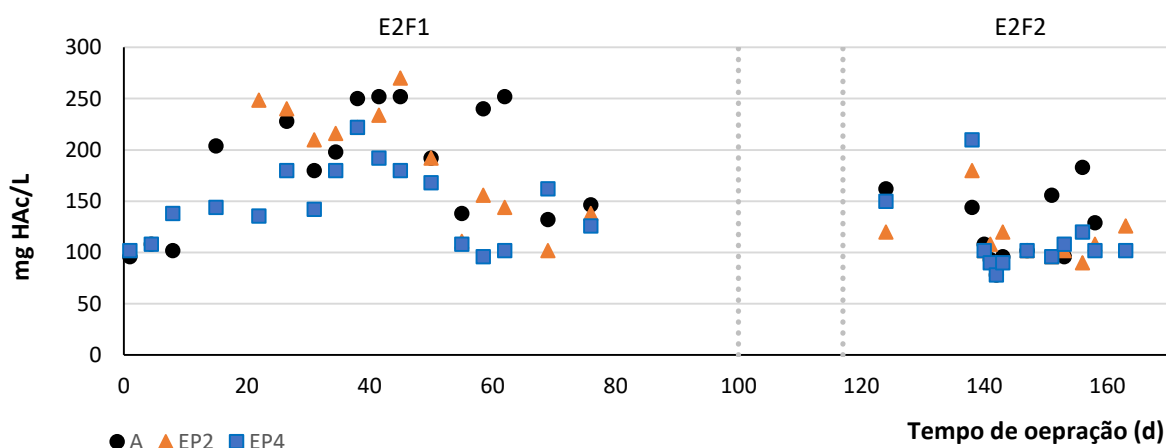
Baêta et al. (2015), operando sistemas para tratamento de efluente têxtil sintético (corante azo *Remazol Golden Yellow*), compostos de reator anaeróbio seguido por reator aeróbio, em escala de bancada, relatam que os reatores aeróbios demonstraram, por cromatografia, que os picos elevados de ácido sulfanílico observados no efluente do reator anaeróbio não foram detectados no efluente do reator aeróbio, o que indica a mineralização total dos produtos da degradação anaeróbia.

5.2.6 AGV

Uma vez que os AGVs são produtos intermediários da digestão anaeróbia, sua acumulação reflete o desequilíbrio entre os microrganismos presentes no consórcio biológico, porque os mesmos possuem taxas de crescimento específico distintas. De modo que a abundância de matéria orgânica facilmente degradável pode levar ao crescimento de bactérias acidogênicas mais acelerado que o de arqueas metanogênicas ou das BRS oxidadoras de acetato e H_2 , provocando colapso no sistema.

Durante a fase E2F1, as concentrações médias de AGVs foram 193 ± 63 , 191 ± 55 e 146 ± 37 mg HAc/L, respectivamente, para o afluente, para o efluente da zona anaeróbia (P2) e para o efluente da zona microaerada (P4). Já em E2F2, as concentrações médias de AGVs no afluente no P2 e no P4 foram, respectivamente, 122 ± 34 , 112 ± 24 e 113 ± 36 mg HAc/L. Pelos resultados, é possível se verificar que não houve acumulação de AGV, nem mesmo na fase anaeróbia (Figura 5.15)

Figura 5.15 – Concentrações de AGV afluente (●), no P2 (▲) e no P4 (■) durante o E2.



Baêta et al. (2012), operando reatores UASB em escala de bancada para tratamento de efluente têxtil sintético, relatam que, durante o período em que o reator foi alimentado com COV $1,181 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$, a eficiência de remoção de DQO foi baixa (35%), devido à acumulação de AGV. Quando o reator foi alimentado apenas com extrato de levedura (COV $0,689 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$), a eficiência de remoção de DQO aumentou para 56%, devido à menor acumulação de AGV.

5.2.7 ORP e OD

Durante a fase E2F1, os valores médios de ORP foram 83 ± 11 , -310 ± 50 e -218 ± 111 mV e os valores médios de OD foram $5,12\pm2,34$; $0,08\pm0,02$ e $0,15\pm0,09$ mg OD/L, respectivamente, para o afluente, para o efluente da zona anaeróbia (P2) e para o efluente da zona microaerada (P4). Para E2F2, os valores médios de ORP foram 83 ± 11 , -373 ± 11 e -202 ± 51 mV, e os valores médios de OD foram $6,12\pm2,73$, $0,08\pm0,02$ e $0,23\pm0,09$ mg OD/L, respectivamente, para o afluente, para a zona anaeróbia (P2) e para a zona microaerada (P4). As Figuras 5.16 e 5.17 representam o comportamento do ORP e do OD durante o E2, para P2 e P4, respectivamente.

Figura 5.16 – (●) ORP e (○) OD no P2 durante o E2.

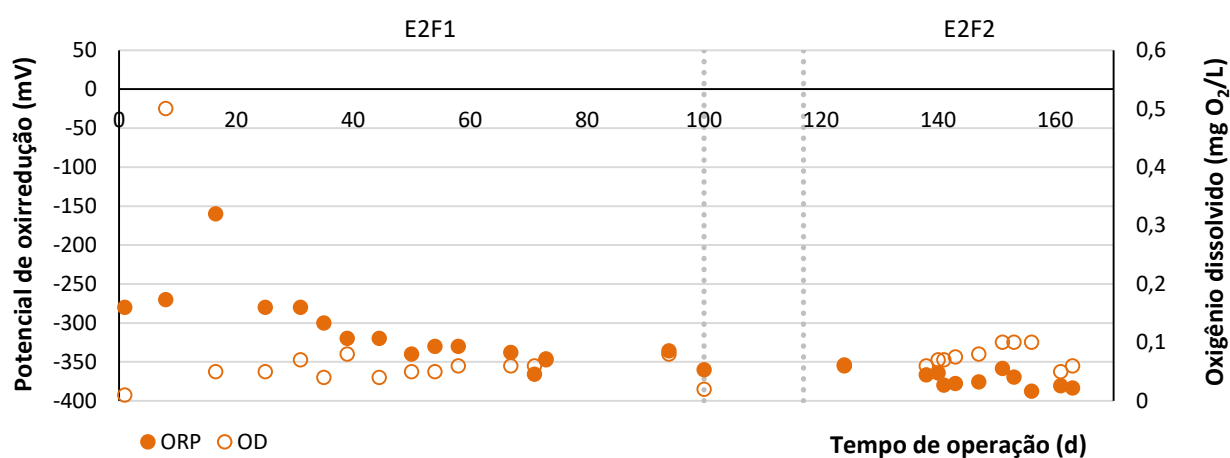
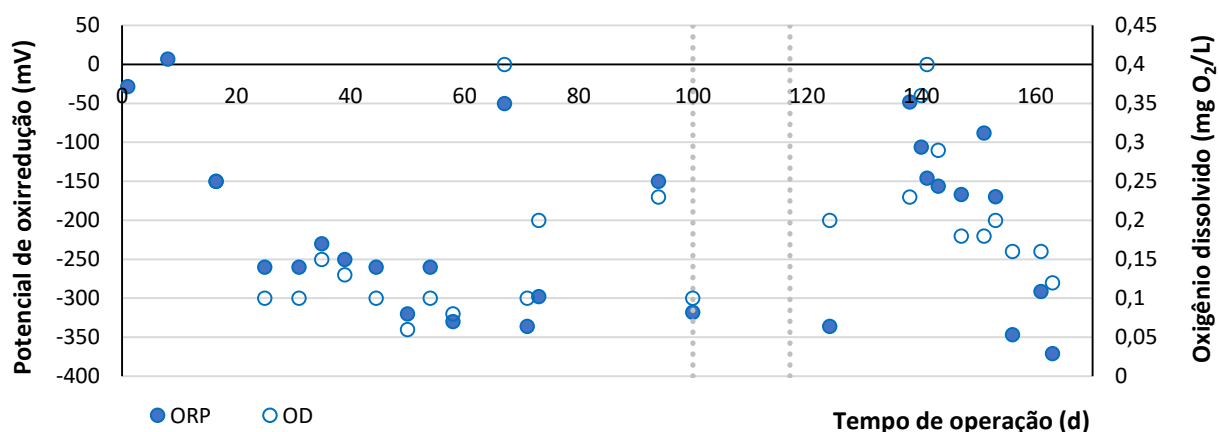


Figura 5.17 – (●) ORP e (○) OD no P4 durante o E2.



Durante todo o E2, o ORP da zona anaeróbia (P2) manteve-se suficientemente reduzido para manter a degradação da MO, a redução do sulfato e remoção da cor. Nos primeiros dias de operação do reator (E2F1), é possível observar a redução gradual do ORP até estabilizar

próximo a -350 mV para zona anaeróbia, indicando uma adaptação dos microrganismos ao meio. Quando a relação DQO/sulfato foi diminuída para 0,8 o ORP diminuiu para -373 ± 10 mV.

Quanto à zona microaerada, o controle da aeração recaiu sobre o alcance da oxidação do sulfeto a sulfato e remoção das aminas aromáticas, simultâneas. Assim, a interpretação dos resultados de sulfeto, de ORP e de avaliação qualitativa de produção e degradação de aminas facilita a compreensão dos processos biológicos que ocorrem na zona microaeróbia. Pela Figura 5.14, observa-se que a degradação das aminas aromáticas não ocorre em condições muito reduzidas (< -300 mV). Para ORP inferiores a -300 mV, mesmo havendo baixa concentração de sulfeto (< 30 mg HS^-/L , Fig. 4.14 *b* e *g*), as aminas não foram ou foram apenas parcialmente degradadas. A degradação completa das aminas ocorreu para concentrações baixas de sulfeto (< 30 mg HS^-/L) e ORP superior a -218 mV (Fig. 4.14 *a*).

Para Ozdemir et al. (2013), o processo de redução de corante azo é baseado em reações de oxidação-redução nas quais a ligação azo é receptora final de elétrons. A sequência de processos de aceitação de elétrons varia de acordo com a energia livre adquirida no respectivo catabolismo, que por sua vez depende da diferença de potencial redox (E_0') entre doador e acceptor de elétrons. Dubin & Wright (1975) reportam que o potencial redox de corantes azo varia entre -430 a -180 mV.

Para a redução de sulfato, o valor do E_0' é -220 mV, para o par redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ (YOO et al., 2001; DOS SANTOS et al., 2007). Assim, o potencial redox para a redução da ligação azo é próximo ao da redução de sulfato, de modo que o ambiente redutor proporciona a remoção simultânea de DQO, sulfato e corante.

Para ambientes anaeróbios redutores de sulfato e corante, algumas pesquisas citam ORP de -280 mV (OZDEMIR et al., 2013), entre -166 e -290 mV (CIRIK et al., 2013), entre -465 a -430 mV (YURTSEVER; ÇINAR; SAHINKAY, 2016) e -339 mV (ISIK; SPONZA, 2004). Já para a degradação de aminas aromáticas, citam-se ORP de -50 mV (OZDEMIR et al., 2013) e -57 mV (ISIK; SPONZA, 2004).

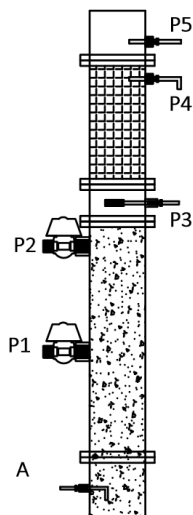
5.3 Variação da DQO, DB22, S-HS-, S-SO4-2, ORP, OD e pH ao longo do reator

5.3.1 Pontos de amostragem

Foram analisadas amostras do afluente (A) e de cinco pontos no interior do reator; dois no compartimento anaeróbio (P1 e P2), e um para cada um dos outros compartimentos: câmara

de aeração (P3); compartimento microaerado (P4); e câmara de coleta (P5), conforme Figura 5.18.

Figura 5.18 – Pontos de amostragem do RLF.



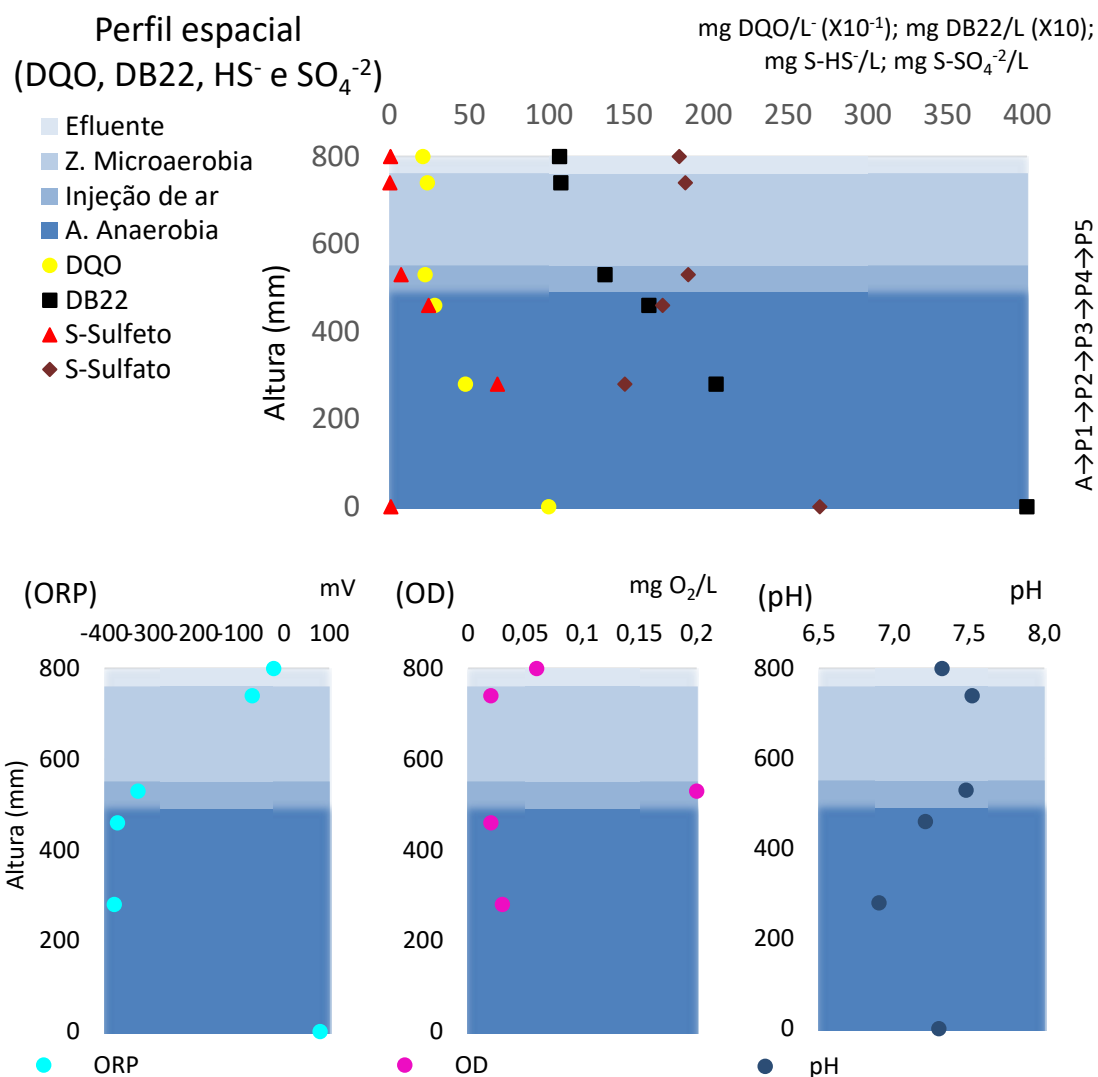
Fonte: autor.

Os parâmetros DQO, DB22, S-HS^- , S-SO_4^{2-} , ORP, OD e pH ao longo do reator foram analisados sob duas condições distintas de operação do reator, uma com injeção de ar e a outra sem injeção de ar.

5.3.2 Operação com injeção de ar

Na Figura 5.19 estão representados os resultados dos parâmetros analisados durante a realização do perfil espacial, sob condições de funcionamento adequado, ou seja, com aeração suficiente para proporcionar degradação das aminas aromáticas no compartimento microaerado ($< 30 \text{ mg HS}^-/\text{L}$ e ORP superior a -218 mV no P4).

Figura 5.19 – Variação da DQO, DB22, S-HS⁻, S-SO₄⁻², ORP, OD e pH ao longo do reator, durante operação com injeção de ar.



O perfil da DQO mostra que a MO foi quase totalmente removida na zona anaeróbia do reator, pois enquanto a DQO afluente foi 1050 mg DQO/L as DQOs no P1 e no P2 foram, respectivamente, 477 e 283 mg DQO/L. Já para P3, P4 e P5 as DQOs foram, respectivamente, 223, 228 e 219 mg DQO/L. A remoção de DQO entre P2 e P3 esteve relacionada à degradação das aminas aromáticas.

O perfil demonstra que, entre a entrada do afluente no reator até P1, ocorreu a produção de 68 mg S-HS⁻/L e a remoção de sulfato, cuja concentração diminuiu de 270 para 147 mg S-SO₄⁻², indicando que boa parte do sulfato reduzido (55 mg S-SO₄⁻²) pode estar na fase gasosa (H₂S) ou na forma de enxofre elementar.

Entre P1 e P2, a concentração de sulfeto diminuiu de 68 para 25 mg S-HS⁻/L e a concentração de sulfato aumentou de 148 para 171 mg S-SO₄⁻²/L, sugerindo que a remoção da

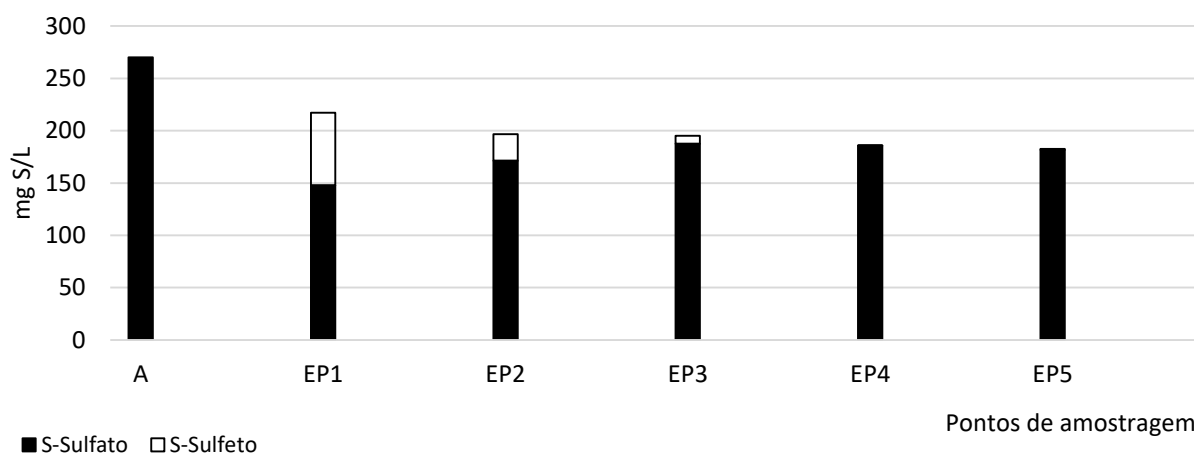
DQO ocorreu via metanogênese e que, provavelmente, o sulfeto contribuiu para remoção de DB22 (de 20 para 16 mg DB22/L).

Entre P2 e P3, a concentração de sulfeto diminuiu de 25 para 8 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$ e a concentração de sulfato aumentou de 171 para 187 mg $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{L}$, demonstrando a oxidação do sulfeto a sulfato, provavelmente pela atividade das bactérias oxidadoras de enxofre (BOE), uma vez que 17 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$ teriam sido oxidados à 17 mg $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{L}$.

Entre P3 e P4, ocorreu consumo de 8 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$, enquanto a concentração de sulfato permaneceu inalterada (187 mg $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{L}$), sugerindo, especialmente porque não houve remoção de DQO entre esses pontos, que o sulfeto contribuiu para a redução química do corante DB22 (de 14 para 11 mg DB22/L). Enquanto entre P4 e P5 a concentração de sulfeto permanece nula e a concentração de sulfato a mesma (187 mg $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{L}$).

Pelos resultados, 43 mg $\text{S-HS}^-/\text{L}$ foram consumidos entre P1 e P2. Em contrapartida, apenas 23 mg $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{L}$ foram produzidos, de modo que se estima a produção de 20 mg $\text{S-S}^0/\text{L}$ entre P1 e P2. A Figura 5.20 ilustra o balanço de enxofre nas formas de sulfato e sulfeto em cada ponto de amostragem do perfil.

Figura 5.20 – Balanço de enxofre nas formas de (■) sulfato e (□) sulfeto por ponto de amostragem.



Considerando que o sulfeto foi utilizado para reduzir quimicamente o corante, o enxofre elementar gerado deve ter sido novamente oxidado a sulfato, especialmente devido à proximidade entre P2 e ponto de injeção de ar (P3). Naimabadi et al. (2009), operando reatores anaeróbios compartimentados (4 compartimentos) horizontais, relatam que, ao realizarem aeração do 4º compartimento, perceberam que a eficiência de remoção de sulfato no 3º compartimento foi relativamente menor.

Além de ter contribuído para a remoção de cor, a diminuição da concentração de sulfeto entre P1 e P2 pode ter sido devido à proximidade entre P2 e P3 (ponto de injeção de ar): apenas 70 mm acima de P2. Desse modo, BOE podem ter atuado convertendo o sulfeto a enxofre elementar e a sulfato.

Os resultados (Figura 5.20) revelam que nem todo o enxofre afluyente (considerando as formas de sulfato e sulfeto) é recuperado no P4, indicando a volatilização ou precipitação de enxofre. A precipitação é visualmente perceptível pela formação de material sólido de cor que varia entre o branco e marrom, especialmente no meio suporte da zona microaerada e na câmara de coleta aderido às paredes do reator, acima do nível de água (Figura 5.21).

Figura 5.21 – Precipitação de enxofre no meio suporte da zona microaerada (esquerda) e aderido às paredes acima do nível d'água (direita).



O perfil de cor mostra que ocorreu remoção de cor ao longo de todo o reator. As concentrações foram 46, 20, 16, 14, 10 e 11 mg DB22/L, respectivamente, para o afluyente, P1, P2, P3, P4 e P5. Assim, mesmo não sendo esperado, ocorreu remoção de corante DB22 na zona microaeróbia (de 14 para 11 mg DB22/L, no P3 e no P4, respectivamente). A remoção de DB22 na zona microaerada está associada à redução química do corante ou adsorção ao lodo e ao material suporte, uma vez que entre P3 e P4 não houve remoção de matéria orgânica e houve conversão de 8 mg S-HS⁻/L, sem a respectiva contrapartida de produção de S-sulfato (Figura 5.19).

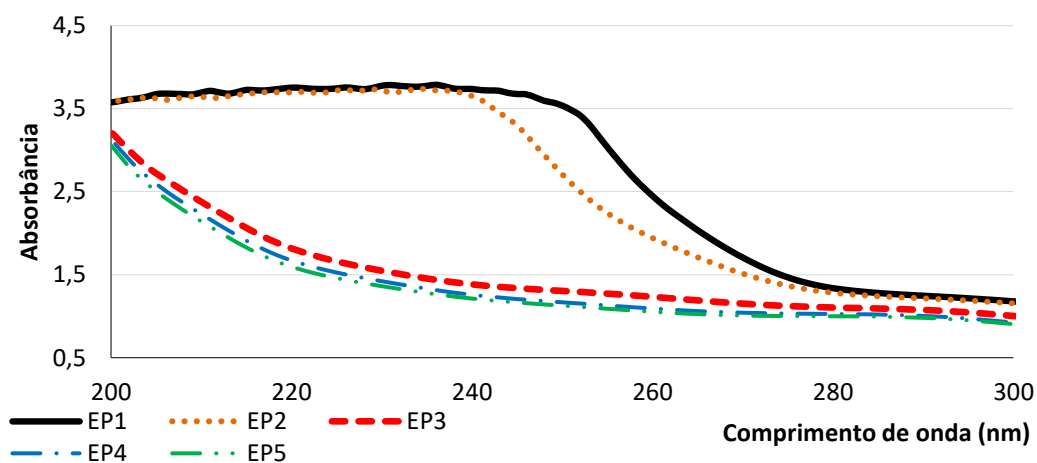
Os potenciais redox foram +80, -378, -371, -205, -71 e -23 mV, respectivamente, para o afluyente, P1, P2, P3, P4 e P5. Já as concentrações de OD foram 4, 0,03, 0,02, 0,2 0,02 e 0,06 mg O₂/L, respectivamente, para o afluyente, P1, P2, P3, P4 e P5. Indicando, como esperado, que a remoção de DQO e DB22 na fase anaeróbia ocorre sob baixos valores de concentração de OD e de ORP. Os valores de OD e ORP, a partir de P3, sugerem a ocorrência de zona microaerada (-205 mV no P3, -71 mV no P4 e -23 mV no P5), na qual foi fornecido oxigênio suficiente para

promover a oxidação do sulfeto remanescente no P3 (8 mg S-HS⁻/L) e a degradação das aminas aromáticas (Figura 5.22), como discutido adiante.

O perfil do pH ilustra a separação entre a acidogênese e a metanogênese na zona anaeróbia, visto que entre P1 e P2 ocorre aumento do pH (de 6,9 para 7,2). Naimabadi et al. (2009), operando reatores anaeróbios compartimentados (4 compartimentos) horizontais, observa separação horizontal entre acidogênese e a metanogênese pelo incremento de pH ocorrido entre o compartimento inicial e final do reator. Cabe ainda observar que o aumento do pH pode estar relacionado à produção de aminas aromáticas (KNAPP & NEWBY, 1995; Wijetunga, et al., 2010; Balapure, et al., 2015).

Relativamente à formação e degradação de aminas aromáticas, o perfil confirmou a interferência da proximidade de injeção do ar (P3), pois os picos de absorbância entre 240nm e 275nm foram bastante reduzidos entre P1 e P2 (Figura 5.22). Ademais, a degradação das aminas aromáticas ocorreu antes da zona microaerada, sinalizando o início da ocorrência da degradação das aminas entre P2 e P3, pelo menos quando a concentração de sulfeto no P3 foi 8 mg HS⁻/L.

Figura 5.22 – Absorbâncias entre 200 e 300 nm para P1 (contínua), P2 (pontilhada), P3 (tracejada), P4 (traço e ponto) e P5 (traço e dois pontos), sob condições adequadas de funcionamento.

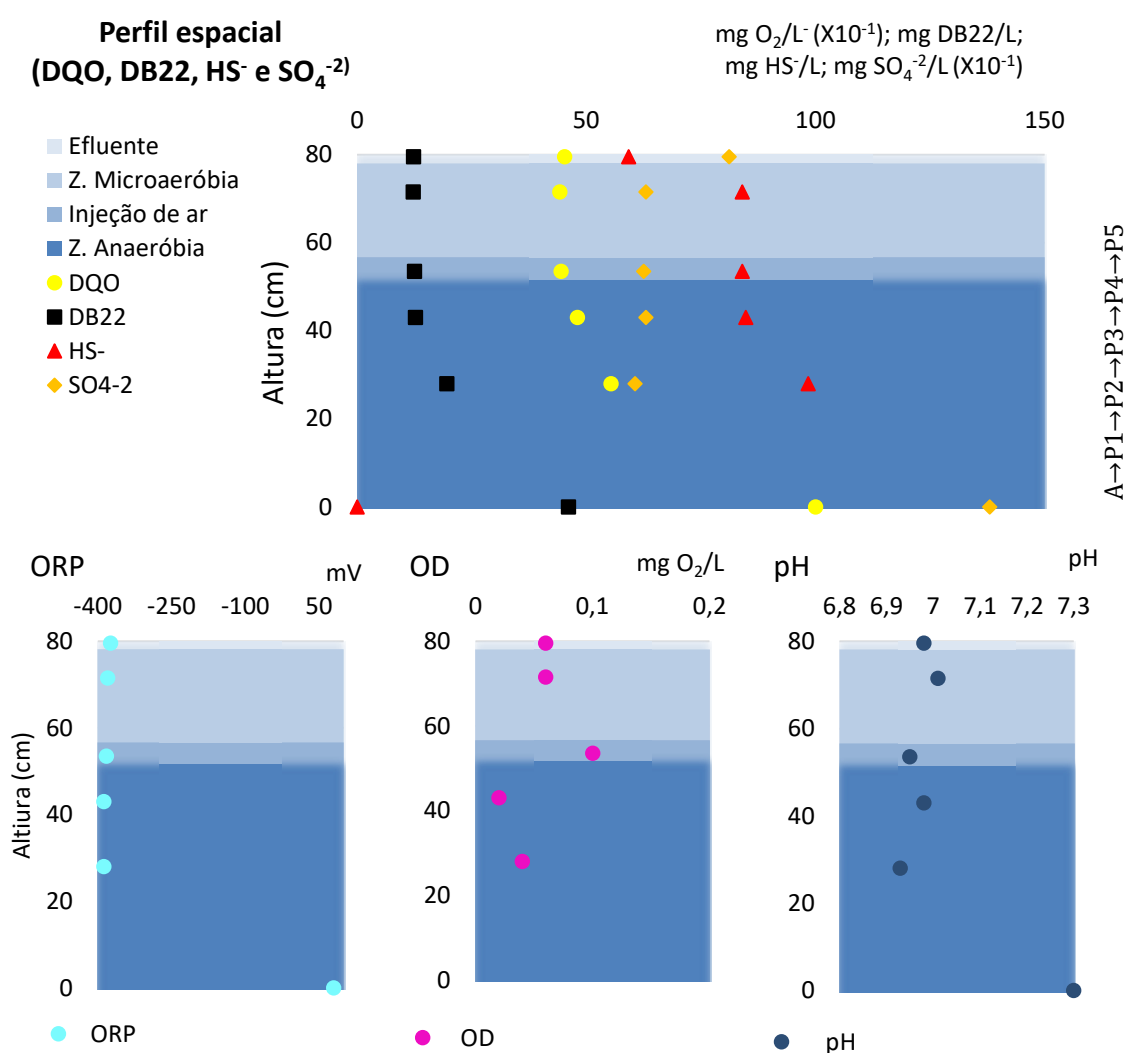


Isik e Sponza (2004) operando sistema para tratamento de efluente têxtil sintético (C.I *Direct black* 38, glicose e bicarbonato), composto por reator UASB seguido por tanque de aeração com compartimento de sedimentação, em escala de bancada, reportam que as aminas aromáticas foram removidas principalmente no reator aeróbio (81%); não obstante, 26% das aminas aromáticas foram removidas no reator anaeróbio.

5.3.3 Operação sem injeção de ar

Para avaliar o comportamento do perfil espacial do reator sem fornecimento de oxigênio, simulando possível falha operacional, o reator foi operado sem aeração, que foi retirada 24 horas antes da realização das análises (Figura 5.23).

Figura 5.23 – Variação da DQO, DB22, S-HS⁻, S-SO₄⁻², ORP, OD, pH ao longo do reator, sem fornecimento de ar.



A retirada da aeração prejudicou a eficiência de remoção de MO em todo o reator, pois as DQOs em todos os pontos de amostragem foram superiores às DQOs para a condição padrão de aeração, sendo 554 e 480, 445, 442 e 452 mg DQO/L, respectivamente, para P1, P2, P3, P4

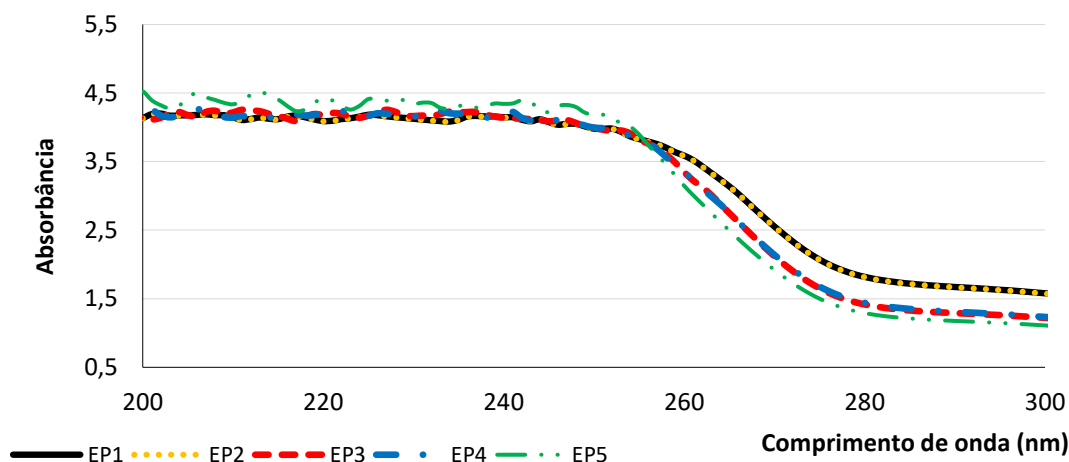
e P5. A eficiência de remoção de DQO pode ter sido prejudicada devido à acumulação de aminas aromáticas, que não foram degradadas no reator com a retirada da aeração (Figura 5.24).

O perfil mostra que, entre a entrada do afluente no reator até P1, ocorreu a produção de 96 mg S-HS⁻/L, e que a concentração de sulfato diminuiu de 270 para 202 mg S-SO₄⁻², indicando que pode ter havido redução do enxofre elementar, acumulado durante o E2, à sulfeto; entre P1 e P2 a concentração de sulfeto diminuiu de 96 para 82 mg S-HS⁻/L e a concentração de sulfato aumentou de 202 para 210 mg S-SO₄⁻²/L, sugerindo que o sulfeto contribuiu para remoção de DB22 (de 20 para 13 mg DB22/L); entre P2 e P3 as concentrações de sulfeto e sulfato permaneceram inalteradas, sendo, em ambos os pontos, 82 mg S-HS⁻/L e 210 mg S-SO₄⁻²/L; entre P3 e P4 a concentração de sulfeto permaneceu constante (82 mg S-HS⁻/L) enquanto a concentração de sulfato aumentou para 260 mg S-SO₄⁻²/L. Possivelmente deve ter havido oxidação do enxofre elementar, acumulado durante o período de operação, à sulfato; isso porque, mesmo tendo sido retirada a aeração 24 horas antes da realização das análises, pode-se esperar que a zona microaerada não estivesse completamente anóxica. E, entre P4 e P5, a concentração de sulfeto diminuiu para 58 mg S-HS⁻/L e a concentração de sulfato aumentou para 270 mg S-SO₄⁻²/L (valor idêntico ao afluente), sugerindo a atividade das BOE realizarem a oxidação do sulfeto e do enxofre elementar acumulado – para tanto, o oxigênio deve ter sido principalmente advindo da superfície atmosférica.

Quanto à remoção de DB22, o perfil mostra que ocorreu remoção de cor apenas na zona anaeróbia. As concentrações foram 46 e 20 mg DB22/L, respectivamente, para o afluente e P1, e 13 mg DB22/L para P3, P4 e P5.

O potencial redox praticamente não variou, sendo em média -382±6 para todos os pontos internos ao reator. Já as concentrações de OD foram 4, 0,02, 0,02, 0,1 0,06 e 0,06 mg O₂/L, respectivamente, para o afluente, P1, P2, P3, P4 e P5. O pH permaneceu muito próximo a 7,0 ao longo de todo o reator. Pela Figura 5.24, observa-se que a retirada da aeração impediu, como esperado, a degradação das aminas aromáticas.

Figura 5.24 – Absorbâncias entre 200 e 300 nm para P1 (contínua), P2 (pontilhada), P3 (tracejada), P4 (traço e ponto) e P5 (traço e dois pontos), sem aeração.



A retirada da aeração não surtiu efeitos significativos no processo de remoção de corante, uma vez que as concentrações de DB22 foram muito próximas para as duas condições (com e sem aeração). Porém, a DQO recalcitrante ao P2 não foi removida quando retirada a aeração, sugerindo que a DQO seja devido às amins aromáticas resultantes da descoloração redutiva da ligação azo. Reforçando a necessidade de reatores híbridos anaeróbio-microaerados para controle e remediação de poluentes oriundos do tratamento de efluentes têxteis.

6 CONCLUSÕES

Não ocorreu interferência na remoção de DQO devido à presença de sulfato durante a operação dos reatores UASB. Isso porque as relações DQO/sulfato aplicadas foram bem mais elevadas ($6,8 \pm 0,4$) que a relação teórica para a completa redução de sulfato pelas BRS (0,67). Houve, portanto, disponibilidade de doadores elétrons suficiente para atender ao consórcio biológico. Por outro lado, durante a operação do reator compartimentado de leito fixo (RLF), quando a relação DQO/sulfato foi reduzida de 4,8 para 0,8, a eficiência de remoção anaeróbia de DQO foi menor ($\approx 7\%$). A menor eficiência de remoção DQO observada deve ser devido à maior produção de compostos recalcitrantes gerados a partir da degradação dos corantes azo, mais especificamente aminas aromáticas.

Não foi possível verificar diferença na eficiência de remoção de corante devido à presença de sulfato durante a operação dos reatores UASB, sugerindo que, para relações DQO/sulfato elevadas ($\geq 6,8 \pm 0,4$), há disponibilidade de elétrons suficientes para evitar competição por equivalentes de redução disponíveis no ambiente entre o corante e o sulfato. Porém, durante a operação do RLF, quando a relação DQO/sulfato foi reduzida de 4,8 para 0,8, a despeito da competição por equivalentes de redução entre o corante e o sulfato, ocorreu incremento na eficiência de remoção de DB22, sugerindo que o sulfeto reduziu quimicamente o DB22. Embora tenha havido aumento da eficiência de remoção de cor com a diminuição da relação DQO/sulfato de 4,8 para 0,8 – onde se supõe que o sulfeto contribuiu para remoção da cor, devido à redução química do corante – houve baixa correlação entre a remoção de cor e elevadas concentrações de sulfeto ($> 50 \text{ mg HS}^-/\text{L}$) no compartimento anaeróbio.

Para a DQO/sulfato de 4,8, a produção de aminas aromáticas foi retardada devido à proximidade entre o ponto de observação e o ponto de aeração. Sugere-se que na extremidade superior do compartimento anaeróbio do RLF, que tem contato com a câmara de aeração, desenvolveu-se um consórcio capaz de degradar as aminas produzidas na zona anaeróbia do reator. Para relações DQO/sulfato baixas, os picos de absorbância na faixa UV (200 e 300 nm) foram maiores, indicando maior produção de aminas aromáticas.

Para a relação DQO/sulfato de 4,8, a configuração do RLF proporcionou degradação das aminas aromáticas no compartimento anaeróbio, devido à proximidade ao ponto de aeração. Para a menor relação DQO/sulfato aplicada (0,8), a configuração do RLF proporcionou elevação da concentração de sulfeto e diminuição do ORP da zona microaerada impedindo a degradação das aminas aromáticas. Portanto, o controle da aeração recaiu sobre a consecução da oxidação do sulfeto a sulfato e remoção das aminas aromáticas simultâneas. A degradação

das aminas aromáticas não ocorreu em condições muito reduzidas (< -300 mV). Para ORP inferiores a -300 mV, mesmo havendo baixa concentração de sulfeto (< 30 mg HS^-/L), as aminas não foram ou foram apenas parcialmente degradadas. A degradação completa das aminas ocorreu para concentrações baixas de sulfeto (< 30 mg HS^-/L) e ORP superior a -218 mV.

REFERÊNCIAS

ABIT, 2016. ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. [Online] Available at: <http://www.abit.org.br/cont/quemsomos> [Accessed 24 Outubro 2016].

ABIT, n.d. *ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção*. [Online] Available at: <http://www.texbrasil.com.br/texbrasil/SobreSetor.aspx?tipo=15&pag=1&nav=0&tela=SobreSetor> [Accessed 12 Agosto 2014].

Amaral, F., Kato, M., Florêncio, L. & Gavazza, S., 2014. Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Bioresource Technology*, Volume 163, pp. 364-369.

Amorim, S. M., Kato, M. T., Florêncio, L. & Sávia, G., 2013. Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. *Clean - Soil Air Water*, pp. 928-933.

APHA/AWWA/WEF, 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. s.l.:Pharmabooks.

Baêta, B. E. L., Aquino, S. F. & Silva, S. Q., 2012. Anaerobic degradation of azo dye Drimaren blue HFRL in UASB reactor in the presence of yeast extract a source of carbon and redox mediator. *Biodegradation*, Volume 23, pp. 199-208.

Baêta, B., Lima, D., Silva, S. & Aquino, S., 2015. Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. *Chemical Engineering Journal*, Volume 259, p. 936–944.

Balamurugan, B., Thirumarimurugan, M. & Kannadasan, T., 2011. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas* sp.. *Bioresource Technology*, Volume 102, p. 6365–6369.

Balapure, K., Bhatt, N. & Madamwar, D., 2015. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste. *Bioresource Technology*, Volume 175, pp. 1-7.

Behling, E., Diaz, A. & Colina, G., 1997. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Biosource Technology*, pp. 239-245.

Boonchayaanant, B., Wangsaviboon, S., Pungrasmi, W. & Khaodhiar, S., 2013. Sulfate Supplements Enhance the Decolorization of an Azo Dye Acid Red 18 in Anaerobic Baffled Reactors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Volume 32, pp. 1045-1054.

Camiloti, P. R. et al., 2014. Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal. *J Chem Technol Biotechnol*, Volume 89, p. 1044–1050.

Carliell, C. et al., 1995. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21(1), pp. 61-69.

Cervantes, F. J. & Dos Santos, A. B., 2011. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Environ Sci Biotechnol*, Volume 10, p. 125–137.

Cervantes, F. J. et al., 2007. Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. *Chemosphere*, Volume 68, p. 1082–1089.

Chang, J.-S. & Lin, C.-Y., 2001. Decolorization kinetics of a recombinant *Escherichia coli* strain harboring azo-dye-decolorizing determinants from *Rhodococcus* sp.. *Biotechnology Letters*, pp. 631-636.

Cirik, K., Kitis, M. & Cinar, O., 2013. The effect of biological sulfate reduction on anaerobic color removal in anaerobic–aerobic sequencing batch reactors. *Bioprocess Biosyst Eng*, Volume 36, p. 579–589.

dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. & van Lier, J. B., 2007. Impact of redox mediators on coulor removal of azo dyes and anthraquinone dyes by anaerobic granular sludge under mesophilic and thermophilic conditions. *Eng. sanit. ambient.*, Volume 12, pp. 102-108.

dos Santos, A. B., Firmino, P. I. M., Sousa, M. R. d. & Silva, M. E. R. d., 2012. Sequential Anaerobic/Aerobic Treatment of Dye-Dye-Containing Wastewaters: Colour and COD. *Appl Biochem Biotechnol*, Volume 166, p. 1057–1069.

Dubin, P. & Wright, K., 1975. Reduction of Azo Food Dyes in Cultures of *Proteus vulgaris*. *Xenobiótica*, Volume 5, pp. 563-571.

Fahmi, C. Z. A. A. & Rahmat, N. R., 2010. Multi-stage Ozonation and Biological Treatment for Removal of Azo Dye Industrial Effluent. *International Journal of Environmental Science and Development*, Volume 1.

Ferraz Jr., A. D. N., Kato, M. . T., Florencio, L. & Gavazza, S., 2011. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. *Water Science & Technology*, pp. 1581-1589.

Field, J. A., Stams, A. J., Kato, M. & Schraa, G., 1995. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*, pp. 47-77.

Field, J. A., Stams, A. J. M. & Kato, M., 1995. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*, Volume 77, p. 47.

Florêncio, L., Jenicek, P., Field, J. A. & Lettinga, G., 1993. Effect of Cobalt on the Anaerobic Degradation of Methanol. *Journal os Fermentation and Bioengineering*, 75(5), pp. 368-374.

Franciscon, E. et al., 2009. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 63, p. 280–288.

Gurulakshmi, M., Sudarmani, D. & Venba, R., 2008. Biodegradation of Leather Acid dye by *Bacillus subtilis*. *Advanced Biotech*, pp. 12-18.

Hakimelahi, M., Moghaddam, M. R. A. & Hashemi, S. H., 2012. Biological Treatment of Wastewater Containing an Azo Dye Using Mixed Culture in Alternating Anaerobic/Aerobic Sequencing Batch Reactors. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Volume 17, pp. 875-880.

Hong, Y., Xu, M. & Guo, J., 2007. Respiration and Growth of *Shewanella decolorationis* S12 with an Azo Compound as the Sole Electron Acceptor. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 64-72.

Hu, Y. et al., 2015. Effect of influent COD/sulfate ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. *Chemosphere*, Volume 130, pp. 23-33.

IndiaMART InterMESH Limited, n.d. © *Kolorjet Chemicals Pvt Ltd.* [Online] Available at: <http://www.dyes-pigments.com/global-dyestuff-industry.html> [Accessed 10 Agosto 2014].

Industry, Textil, 2013. *Textile Industry*. [Online] Available at: <http://textileindustry.ning.com/profiles/blogs/o-vestir-da-cor-03> [Accessed 2014].

Isa, Z., Grusenmeyer, S. & Verstraete, W., 1986. Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Microbiological Aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 51, pp. 580-587.

Isik, M. & Sponza, D. T., 2004. Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials*, Volume B114, pp. 29-39.

Isik, M. & Sponza, D. T., 2006. Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. *Enzyme and Microbial Technology*, Issue 38, p. 887-892.

Jonstrup, M., Kumar, N., Murto, M. & Mattiasson, B., 2011. Sequential anaerobic–aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. *Desalination*, Volume 280, p. 339–346.

KNAPP, J. S. & NEWBY, P. S., 1995. The microbiological decolorization of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore. *Water Research*, Volume 29, pp. 1807-1809.

Lens, P., Visser, A. & Janssen, A., 1998. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Environmental Science Technology*, pp. 41-88.

Libra, J., Yoo, E., Borchert, M. & Wiesmann, U., 1997. *Series of the CRC 193: Biological Wastewater Treatment*. Berlin, s.n.

Li, J. et al., 2012. Biological sulfate removal from acrylic fiber manufacturing wastewater using a two-stage UASB reactor. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 24, p. 343–350.

Li, T. & Guthrie, J. . T., 2010. Colour removal from aqueous solutions of metal-complex azo dyes using bacterial cells of *Shewanella* strain J18 143. *Bioresource Technology*, Volume 101, p. 4291–4295.

Li, Y.-Y. et al., 1995. UASB treatment of wastewater containing concentrated benzoate. *Journal of Environmental Engineering*, Volume 10, pp. 747-751.

Madigan, M., Martinko, J. & Parker, J., 2013. *Brock Biology of Microorganisms*. 14th ed. New Jersey: Prentice-Hall, .

Maier, J. et al., 2004. A New Alkali-Thermostable Azoreductase from *Bacillus* sp. Strain SF. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(2), p. 837–844.

McCartney, D. M. & Oleszkiewicz, J. A., 1993. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD:sulfate ratio and acclimation. *Water Environmental Research*, Volume 65, pp. 655-664.

Naimabadi, A., Attar, H. M. & Shahsavani, A., 2009. Decolorization and biological degradation of azo dye reactive red2 by anaerobic/aerobic sequential process. *Iran. J. Environ. Health*, 6(2), pp. 67-72.

Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D. & MarchanV, R., 1996. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. *Process Biochemistry*, 31(5), pp. 435-442.

Ozdemir, S. et al., 2013. Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technology*, Volume 146, p. 135–143.

Pearce, C., Lloyd, J. & Guthrie, J., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, Volume 59, pp. 179-196.

Pinheiro, H., Touraud, E. & Thomas, O., 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, Volume 61, pp. 121-139.

Prato-Garcia, D., Cervantes, F. J. & Buitrón, G., 2013. Azo dye decolorization assisted by chemical and biogenic sulfide. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 250-251, p. 462– 468.

Rafii, F., Franklin, W. & Cerniglia, C. E., 1990. Azoreductase Activity of Anaerobic Bacteria Isolated from Human Intestinal Microflora. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(7), pp. 2146-2151.

Rasool, K., Mahmoud, K. A. & Dae, S. L., 2015. Influence of co-substrate on textile wastewater treatment and microbial community changes in the anaerobic biological sulfate reduction process. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 299, pp. 453-461.

Rasool, K., Shahzad, A. & Lee, D. S., 2016. Exploring the potential of anaerobic sulfate reduction process in treating sulfonated diazo dye: Microbial community analysis using bar-coded pyrosequencing. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 318, pp. 641-649.

Rasool, K., Woo, S. H. & Lee, S. D., 2013. Simultaneous removal of COD and Direct Red 80 in a mixed anaerobic sulfate-reducing bacteria culture. *Chemical Engineering Journal*, Volume 223, p. 611–616.

Sandhya, S. et al., 2005. Microaerophilic–aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. *Process Biochemistry*, Volume 40, p. 885–890.

Santos, B. R. T., 2012. *EFEITO DE DIFERENTES DOADORES DE ELÉTRONS E DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE SULFATO NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DO CORANTE DIRECT BLACK 22*. Recife: s.n.

Sarayu, K. & Sandhya, S., 2011. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review. *Appl Biochem Biotechnol*.

Sarayu, K. & Sandhya, S., 2011. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review. *Appl Biochem Biotechnol*.

SEBRAE-PE, 2012. *Estudo Econômico do Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano*. Recife: SEBRAE-PE.

Shaw, C., Carliell, C. & Wheatley, A., 2002. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Research*, Volume 36, p. 1993–2001.

Sponza, D. T. & Isık, M., 2005. Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential. *Process Biochemistry*, pp. 35-44.

Subtil, E. L., Cassini, S. T. A. & Gonçalves, R. F., 2012. Sulfate and dissolved sulfide variation under low COD/Sulfate ratio in Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) treating domestic wastewater. *Revista Ambiente & Água*, Volume 7, pp. 130-139.

Türgay, O. et al., 2011. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*, Volume 79, pp. 23-26.

van der Zee, F., Lettinga, G. & Field, J. A., 2001. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, Volume 44, pp. 1169-1176.

van der Zee, F. P., 2002. *Anaerobic azo dye reduction*. Wageningen: Wageningen University.

van der Zee, F. P. et al., 2003. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Research*, Volume 37, p. 3098–3109.

Water Pollution Control Federation, 1987. *Anaerobic sludge digestion, Manual practice n° 16*. Alexandria, VA, Canada, Techna Type, Inc..

Wijetunga, S., Li, X.-F. & Jian, C., 2010. Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 177, pp. 792-798.

Wijetunga, S., Li, X.-F., Ruan, W.-Q. & Jian, C., 2008. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresource Technology*, Volume 99, p. 3692–3699.

Yang, S.-L., Tang, Y.-Q., Gou, M. & Jiang, X., 2014. Effect of sulfate addition on methane production and sulfate reduction in a mesophilic acetate-fed anaerobic reactor. *Appl Microbiol Biotechnol*.

Yoo, E. S., Libra, J. & Adrian, L., 2001. Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture. *Journal of environmental engineering*, Volume 844-849, p. September.

Yurtsever, A., Çınar, Ö. & Sahinkay, E., 2016. Treatment of textile wastewater usings equential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, Volume 511, p. 228–237.

Zhao, H. W. & Viraraghavan, T., 2004. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the Regina wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, Volume 95, p. 301–307.

APÊNDICE

Tratamento estatístico

Para comparar concentrações médias ou eficiências dos processos de remoção dos parâmetros analisados entre R1 e R2, durante o E1, e entre E2F1 e E2F2, durante o E2, utilizou-se, preferencialmente, testes *t-Student*. A adoção desse teste para análise dos dados seguiu após verificação de que se tratavam de amostras independentes e que as amostras seguiam a distribuição normal de probabilidade.

A estatística *t* é calculada conforme a fórmula:

$$t = \frac{x_1 - x_2}{S_{x_1x_2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}, \text{ onde:}$$

$$S_{x_1x_2} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_{x_1}^2 + (n_2 - 1) \cdot S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Sendo: x_1 a média da amostra 1, x_2 a média da amostra 2, n_1 o tamanho da amostra 1; n_2 o tamanho da amostra 2; S_{x_1} o desvio padrão da amostra 1; S_{x_2} o desvio padrão da amostra 2, e $n_1 + n_2 - 2$ o grau de liberdade do teste.

Porém, quando as amostras não seguiam a distribuição normal de probabilidade, utilizou-se o teste não paramétrico de teste U de Mann-Whitney. Para calcular estatisticamente *U* é atribuído a cada um dos valores das duas amostras para construir ranking

$$U_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1$$

$$U_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2(n_2 + 1)}{2} - R_2$$

Onde n_1 e n_2 são os respectivos tamanhos de cada amostra e R_1 e R_2 é a soma das fileiras das observações das amostras 1 e 2, respectivamente.

Em ambos os testes (*t de Student* e *U de Mann-Whitney*), a formulação das hipóteses seguiu a necessidade da argumentação, de modo que, para os casos em que se desejava verificar se, estatisticamente, havia diferença entre as médias ou eficiências de remoção, as hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram: $H_0: \mu_1 = \mu_2$ e $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$, caso em que se aplicou teste bicaudal. Para a realização dos testes estatísticos, o nível de significância adotado foi 5%. De modo que, se a área abaixo da função densidade de probabilidade da distribuição determinada for menor do que 5%, pode-se afirmar que a hipótese nula é rejeitada com nível de confiança de 95%.

Para correlacionar amostras, foi utilizado o coeficiente de postos de Spearman, fornecido pela equação:

$$\rho = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2}{n^3 - n}$$

Onde d_i é a diferença entre cada posto de valor correspondentes às amostras x e y , e n o número de pares dos valores. O coeficiente ρ de Spearman varia entre -1 e 1. Quanto mais próximo estiver destes extremos, maior será a associação entre as variáveis. O sinal negativo da correlação significa que as variáveis variam em sentido contrário, isto é, as categorias mais elevadas de uma variável estão associadas a categorias mais baixas da outra variável

Os testes foram realizados com auxílio do *software Statistical Package for the Social Sciences* e os resultados estão apresentados no Anexo do presente trabalho.

ANEXO

1.0 DQO durante E1

Tabela 1.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro Wilk.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
R1 E1F1	,182	14	,200*	,948	14	,534
R2 E1F1	,138	14	,200*	,941	14	,437
R1 E1F2	,100	15	,200*	,960	15	,684
R2 E1F2	,157	15	,051	,944	15	,435
R1 E1F3	,305	6	,085	,819	6	,087
R2 E1F3	,204	6	,200*	,945	6	,704

* Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 1.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
R1 E1F1	14	0,00	54,20	28,65	25,99	16,53
R2 E1F1	14	0,00	56,70	33,90	30,44	16,91
R1 E1F2	15	29,20	94,20	66,30	68,85	16,87
R2 E1F2	15	18,00	93,70	65,20	62,33	21,08
R1 E1F3	6	77,90	96,50	92,90	89,45	8,06
R2 E1F3	6	81,10	92,70	85,30	85,78	3,99

Fonte: autor.

Tabela 1.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste para igualdade das médias.

Parâmetros	Teste de Levene	Teste t
R1 E1F1 - R2 E1F1	0,951	0,488
R1 E1F1 - R1 E1F2	0,949	<0,001
R2 E1F1 - R2 E1F2	0,536	<0,001
R1 E1F2 - R2 E1F2	0,527	0,358
R1 E1F2 - R1 E1F3	0,155	0,211
R2 E1F2 - R2 E1F3	0,999	0,341
R2 E1 - R2 E1	0,759	0,631

Fonte: autor.

2.0 DB22 durante E1

Tabela 2.1– Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
R1 E1F1	,266	4		,887	4	,371
R2 E1F1	,257	4		,889	4	,380
R1 E1F2	,248	4		,959	4	,770
R2 E1F2	,391	4		,776	4	,065
R1 E1F3	,303	4		,746	4	,035
R2 E1F3	,251	4		,903	4	,445

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 2.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão.

DB22 E1	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
R1 E1F1	4	9,15	32,10	26,54	23,58	10,19
R2 E1F1	4	8,84	22,62	15,29	15,51	6,71
R1 E1F2	4	48,31	67,39	58,53	58,19	7,81
R2 E1F2	4	55,62	70,30	58,08	60,52	6,62
R1 E1F3	4	53,21	67,35	60,24	60,26	8,01
R2 E1F3	4	50,06	52,85	50,79	51,12	1,23

Fonte: autor.

Tabela 2.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste para igualdade das médias.

Parâmetros	Teste de Levene	Teste t e U de Mann Whitney
R1 E1F1 - R2 E1F1	0,628	0,234*
R1 E1F1 - R1 E1F2	0,588	0,002*
R2 E1F1 - R2 E1F2	0,690	<0,001*
R1 E1F2 - R2 E1F2	0,80,85	0,655*
R1 E1F2 - R1 E1F3	0,485	0,724*
R2 E1F2 - R2 E1F3	0,010	0,068**

Legenda: *. Teste t de Student; ** teste U de Mann Whitney.

Fonte: autor.

3.0 DQO durante E2

Tabela 3.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
EP2 E2F1	,106	21	,200*	,950	21	,346
EP4 E2F1	,161	18	,200*	,928	18	,179
EP2 E2F2	,167	25	,069	,929	25	,080
EP4 E2F2	,266	18	,002	,844	18	,007

*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 3.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
EP2 E2F1	21	4,41	89,92	58,01	58,54	19,59
EP4 E2F1	18	51,83	85,55	73,38	70,64	10,20
EP2 E2F2	25	64,66	98,53	82,95	83,03	7,57
EP4 E2F2	18	61,63	86,89	80,05	78,13	6,42

Fonte: autor.

Tabela 3.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste para igualdade das médias.

	Teste de Levene	Teste t e U de Mann Whitney
EP2 E2F1 - EP2 E2F2	0,003	<0,001*
EP4 E2F1 - EP4 E2F2	0,019	0,011**

Legenda: *. Teste t de Student; ** teste U de Mann Whitney.

Fonte: autor.

4.0 DB22 durante E2

Tabela 4.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
EP2 E2F1	,134	19	,200*	,944	19	,305
EP4 E2F1	,259	26	,200	,681	26	,423
EP2 E2F2	,105	26	,200*	,975	26	,748
EP4 E2F2	,114	26	,200*	,964	26	,466

*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 4.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
EP2 E2F1	19	22,79	39,71	28,88	29,02	BRS8
EP4 E2F1	26	13,08	47,42	19,66	20,89	6,29
EP2 E2F2	26	8,30	18,17	12,85	13,02	2,62
EP4 E2F2	26	4,57	21,06	12,21	11,81	3,38

Fonte: autor.

Tabela 4.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste para igualdade das médias.

	Teste de Levene	Teste t e U de Mann Whitney
EP2 E2F1 - EP2 E2F2	0,006	<0,001*
EP4 E2F1 - EP4 E2F2	0,401	<0,001**

Legenda: *. Teste t de Student; ** teste U de Mann Whitney.

Fonte: autor.

5.0 Correlação entre S-HS⁻ e DB22

Tabela 5.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
HS	,285	19	,000	,795	19	,001
DB22	,115	19	,200*	,978	19	,923

*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 5.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
HS	19	26,40	252,80	52,80	114,29	87,59
DB22	19	8,30	18,17	13,19	13,36	2,77

Fonte: autor.

Tabela 5.3 – Tabela – Matriz de correlação de Spearman.

Correlações				
			HS	DB22
rô de Spearman	HS	Coeficiente de Correlação	1,000	,374
		Sig. (2 extremidades)		,115
		N	19	19
	DB22	Coeficiente de Correlação	,374	1,000
		Sig. (2 extremidades)	,115	
		N	19	19

Fonte: autor.

6.0 Sulfato durante E2

Tabela 6.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
EP2 E2F1	,152	10	,200*	,944	10	,594
EP4 E2F1	,126	10	,200*	,956	10	,745
EP2 E2F2	,255	16	,006	,900	16	,081
EP4 E2F2	,104	16	,200*	,957	16	,602

*. Este é um limite inferior da significância verdadeira.

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 6.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
EP2 E2F1	10	47,31	95,86	77,39	73,88	16,16
EP4 E2F1	10	0,00	59,55	36,01	34,52	19,42
EP2 E2F2	16	22,15	75,58	38,22	46,88	17,17
EP4 E2F2	16	0,00	79,39	33,53	31,67	22,95

Fonte: autor.

Tabela 6.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste t para igualdade das médias.

	Teste de Levene	Teste t
EP2 E2F1 - EP2 E2F2	0,52	0,001
EP4 E2F1 - EP4 E2F2	0,659	0,748

Fonte: autor.

7.0 Sulfeto

Tabela 7.1 – Testes de Normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro.

Testes de Normalidade						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
EP2 E2F1	,228	13	,063	,827	13	,015
EP4 E2F1	,270	13	,010	,698	13	,001
EP2 E2F2	,285	21	,000	,808	21	,001
EP4 E2F2	,217	21	,011	,780	21	,000

a. Correlação de Significância de Lilliefors

Tabela 7.2 – Contagem, mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão.

	Contagem	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desvio padrão
EP2 E2F1	13	0,00	42,40	7,20	10,71	12,24
EP4 E2F1	13	0,00	36,60	3,70	8,62	12,39
EP2 E2F2	21	26,40	252,80	52,80	113,12	84,96
EP4 E2F2	21	1,60	152,00	23,20	38,84	44,36

Fonte: autor.

Tabela 7.3 – Teste de Levene para igualdade das variâncias e teste para igualdade das médias.

	Teste de Levene	Teste U de Mann Witney
EP2 E2F1 - EP2 E2F2	<0,001	<0,001
EP4 E2F1 - EP4 E2F2	0,004	0,003

Fonte: autor.