

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

CARLOS PEREIRA DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE TÊXTIL: TOXICIDADE A
ORGANISMOS METANOGÊNICOS E INTERFERÊNCIA DOS ÍONS SULFATO E
SULFETO NO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO

RECIFE

2017

CARLOS PEREIRA DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE TÊXTIL: TOXICIDADE A
ORGANISMOS METANOGÊNICOS E INTERFERÊNCIA DOS ÍONS SULFATO E
SULFETO NO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: Efluente têxtil.

Orientadora: Prof. Dr^a. Sávvia Gavazza

Coorientador: Prof. Dr. Eugênio Foresti

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

S586t

Silva, Carlos Pereira da.

Tratamento anaeróbio de efluente têxtil: toxicidade a organismos metanogênicos e interferência dos íons sulfato e sulfeto no processo de descoloração / Carlos Pereira da Silva. - 2016.

146folhas, Il.; Tabs.; Abr., Sig.; e Eq.

Orientadora: Prof. Dr^a. Sávía Gavazza.

Coorientador: Prof. Dr. Eugênio Foresti.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2016.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Corante azo. 3. Corante antraquinônico.
4. Ensaio de toxicidade anaeróbia. 5. Sulfato. 6. Sulfeto e Reator em batelada sequencial. I. Gavazza, Sávía(Orientadora). II. Foresti,Eugênio(Coorientador). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2014-314

CARLOS PEREIRA DA SILVA

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE TÊXTIL: TOXICIDADE A
ORGANISMOS METANOGÊNICOS E INTERFERÊNCIA DOS ÍONS SULFATO E
SULFETO NO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Linha de pesquisa: Efluente têxtil.

Orientadora: Prof. Dr^a. Sávia Gavazza

Coorientador: Prof. Dr. Eugênio Foresti

Aprovado em: 12/12/2016

Banca Examinadora

Prof. Dr. Eugênio Foresti (EESC-USP)

Profa. Dra. Ana Paula Paim (DQF-UFPE)

Prof. Dra. Luiza Feitosa Cordeiro de Souza (ASCES - Caruaru)

Prof. Dr. Wanderli Rogério Moreira Leite (DEC-UFPE)

Prof. Dra. Simone Machado Santos (CAA-UFPE)

Aos meus pais, João da Cruz e Maria de Jesus...

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos, concedidas em minha vida.

À minha família, principalmente meus pais, João da Cruz Pereira da Silva e Maria de Jesus Xavier da Silva, por tudo o que fizeram e ainda fazem para minha vida, fontes de inspiração que me mostram o valor da vida e o amor ao próximo, e meus irmãos por todo cuidado e companheirismo.

À minha namorada Laiany Alves, pelas palavras de conforto, pelo apoio e dedicação.

Ao Instituto Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFPE pela oportunidade de realização desta etapa de formação.

À minha orientadora, Professora Sávvia Gavazza. Pela confiança, orientação e paciência em todas as etapas de meu trabalho. E pela coautoria desta tese!

Ao professor Eugênio Foresti, por ter idealizado este trabalho e por conduzir minha defesa no período em que minha orientadora está fora do país.

À Professora Maria de Lourdes Florêncio e ao Professor Mario Takayuki Kato, pelos conselhos e ensinamentos nas reuniões semanais.

Ao Luís Medeiros (técnico do LEA) pela amizade e por toda ajuda na etapa do trabalho desenvolvido em Caruaru.

À Fernanda Magalhães, pela ajuda e ensinamentos laboratoriais.

À Luiza Feitosa, pelos ensinamentos durante a montagem dos testes de atividade metanogênica.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA/Recife) – Ao técnico Ronaldo Melo e Iago José, por todo o apoio. À técnica do LSA Danúbia Maria, pela paciência, esforço e disposição. Fazendo sempre o máximo para ajudar.

Ao amigo e colega de trabalho Marcelo Guerra, pelo apoio, conselhos e discussões científicas.

Aos amigos do LSA: Denise Santana, pela amizade, ajuda e ensinamentos laboratoriais.

Jucélia Tavares pela amizade e ajuda na bancada, Sofia Pimentel, Rhayssa Brito, Larissa

Ribeiro, Sandra Meirelles, Bárbara Albuquerque, Antônio Gustavo, Sílvia Mariana, Mariana

Nanes, Nathaly Cordeiro, Osmar Luiz, Oucilane Ingret, Poliana Maria e José Roberto. Pela

ajuda pelo companheirismo, pela amizade e pelos momentos de alegria.

À Pós-Graduação – Andrea Negromonte e Claudiana.

Aos órgãos de fomento CNPq, FINEP e FACEPE pelo financiamento deste projeto de

pesquisa.

“O aspecto mais triste da vida de hoje é
que a ciência ganha em conhecimento
mais rapidamente que a sociedade em
sabedoria”. (Isaac Asimov)

RESUMO

Este trabalho foi realizado em duas etapas: – na primeira realizou-se um ensaio de toxicidade anaeróbia, com corantes aromáticos azo (tetra-azo *Direct Black 22* – *DB22* e di-azo *Direct Orange 4* – *DO4*) e antraquinônico (*Reactive Blue 19* – *RB19*), tendo como objetivo verificar a influência dos diferentes grupos químicos destes corantes e seus subprodutos de degradação na inibição da atividade metanogênica; – na segunda foram investigados os efeitos dos íons sulfato e sulfeto na descoloração reductiva do corante azo *Direct Black 22*, utilizando reatores sequenciais em batelada. Os resultados da primeira etapa indicaram que ambos os grupamentos químicos azo e antraquinônico podem ser inibidores para metanogênese. Cada corante tem um potencial tóxico que dependerá da sua natureza, concentrações utilizadas e subprodutos gerados. Foi encontrado valor de CI50 de 2,00 mmol·L⁻¹ para o corante *DB22*. Para o *DO4* e o *RB19*, os valores foram 5,25 mmol·L⁻¹, e 1,21 mmol·L⁻¹, respectivamente, indicando maior tolerância ao corante azo do que ao corante antraquinônico. Em geral, maiores percentuais de remoção de corante foram obtidos para menores concentrações de corante. Para o segundo experimento, os resultados mostraram que, além de “competir” pelos elétrons, os íons sulfato e/ou sulfeto podem alterar os mecanismos de redução de corantes azo. Íons sulfeto, adicionados ou biogênicos, podem reduzir as ligações azo quimicamente ou bioquimicamente, porém alteram a cinética e diminuem a eficiência da remoção de cor. Na presença destes íons há alteração na natureza dos subprodutos de degradação, indicando uma possível formação de subprodutos parcialmente degradados.

Palavras-chave: Corante azo. Corante antraquinônico. Ensaio de toxicidade anaeróbia. Sulfato. Sulfeto e Reator em batelada sequencial.

ABSTRACT

This work was carried out in two stages: - in the first was an anaerobic toxicity test with azo aromatic dyes (mono-azo *Direct Black 22* - *DB22* and di-azo *Direct Orange 4* - *DO4*) and an anthraquinone dye (*Reactive Blue 19* - *RB19*), aiming to verify the influence of the different chemical groups of these dyes and their degradation byproducts on the inhibition of methanogenic activity; - in the second, the effects of sulfate and sulfide ions on the reductive discoloration of azo dye *Direct Black 22* were investigated using sequential batch reactors. The results of the first step indicated that both azo and anthraquinone chemical groups may be inhibitors for methanogenesis. Each dye has a toxic potential that will depend on its nature, used concentrations and by-products generated. IC₅₀ values of 2 mmol·L⁻¹ was found for dye *DB22*. For *DO4* and for *RB19*, the values were 5.25 mmol·L⁻¹ and 1.21 mmol·L⁻¹, respectively, indicating greater tolerance to azo dye than to anthraquinone dye. In general, higher percentages of dye removal were obtained for lower concentrations of dye. For the second experiment, the results also showed that, in addition to "competing" for the electrons, the sulfate and/or sulfide ions can alter the azo dye reduction mechanisms. Sulfide ions, added or biogenic, can reduce azo bonds chemically or biochemically, but they alter kinetics and decrease the efficiency of color removal. In the presence of these ions, there is a change in the nature of degradation byproducts, indicating a possible formation of partially degraded byproducts.

Keywords: Azo dye. Anthraquinone dye. Anaerobic toxicity test. Sulfate. Sulfide and Sequential batch reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização geográfica do Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco no mapa do estado de Pernambuco. (■ Agrestina; ■ Brejo da Madre de Deus; ■ Caruaru; ■ Cupira; ■ Riacho das Almas; ■ Santa Cruz do Capibaribe; ■ Surubim; ■ Taquaritinga do Norte; ■ Toritama e ■ Vertentes).....	23
Figura 2 – Exemplo de composto com ligação azo, azobenzeno.	31
Figura 3 – Reação de diazotização (X = halogênio).....	31
Figura 4 – Aminas aromáticas produzidas pela quebra do composto azobenzeno.	32
Figura 5 – Estrutura química da Antraquinona.	34
Figura 6 – Estrutura química do índigo.	35
Figura 7 – Estrutura química do triaril metano.....	36
Figura 8 – Estrutura química da ftalocianina.....	36
Figura 9 – Relação entre Produção Acumulada de Metano e Tempo de análise.	40
Figura 10 – Diagrama de pH versus pE, para formas de enxofre estáveis em solução aquosa (25 °C, pressão total de 1 bar, $\Sigma[S]=10^{-3}$)......	43
Figura 11 – Ordem de atração dos elétrons para algumas espécies que podem estar presentes no sistema de tratamento de corantes azo.....	44
Figura 12 – Percurso dos elétrons da matéria orgânica e/ou íons sulfeto até as ligações azo. Na (1) ausência dos íons sulfato e sulfeto, (2) presença do íon sulfato e, (3) presença do íon sulfeto. Com: DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE _{OX} – doador de elétrons na forma oxidada; MR _{red} – mediador redox na forma reduzida; e MR _{ox} – mediador redox na forma oxidada.	45
Figura 13 – Algumas potenciais aminas aromáticas, geradas pela degradação do corante azo Direct Black 22.....	48
Figura 14 – Aparato utilizado para realização dos testes de AME.....	50
Figura 15 - Sequência de transformações e tipos de microrganismos envolvidos na atividade metanogênica.	51
Figura 16 – Estrutura química dos azocorantes DB22 (a), DO4 (b) e do corante antraquinônico RB19 (c).	53
Figura 17 – Fotografia dos reatores montados, em funcionamento.	54
Figura 18 – Frasco reacional utilizado na segunda etapa do experimento ($V_{\text{útil}} = 80 \text{ mL}$).	55
Figura 19 – Representação de uma função sigmoideal $f(t)$ e sua derivada $df(t)/dt$	58
Figura 20 – Desenho ilustrativo da configuração utilizada para os reatores RBS	59
Figura 21 – Fotografia dos reatores utilizados nos ensaios.	60

Figura 22 – Fotografia que ilustra o processo de alimentação dos reatores.....	60
Figura 23 – Espectro de varredura observado para o azocorante Direct Black 22.....	62
Figura 24 – Produção acumulada de metano para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.....	65
Figura 25 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o primeiro teste realizado com o corante DB22.....	66
Figura 26 - Produção diária de metano para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.....	67
Figura 27 – Imagem dos frascos reacionais utilizados no segundo teste com o corante DB22.	68
Figura 28 – Produção acumulada de metano observada no segundo teste de AME realizado com o corante DB22.....	68
Figura 29 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste exponencial, para o segundo teste realizado com o corante DB22.....	69
Figura 30 – Produção diária de metano para o segundo teste de AME realizado com o corante DB22.....	70
Figura 31 – Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, para o segundo teste de AME realizado com o corante DB22.....	71
Figura 32 – Imagem dos frascos com as soluções de Direct Orange 4.....	72
Figura 33 - Imagem de alguns frascos com soluções de Reactive Blue 19.....	72
Figura 34 - Produção acumulada de metano observada no teste de AME realizado com o corante DO4.....	73
Figura 35 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o teste realizado com o corante DO4.....	74
Figura 36 - Produção diária de metano para o teste de AME realizado com o corante DO4...	74
Figura 37 – Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, no teste realizado com o DO4.....	75
Figura 38 - Produção acumulada de metano observada no teste de AME realizado com o corante RB19.....	76
Figura 39 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o teste realizado com o corante RB19.....	77
Figura 40 - Produção diária de metano observada no teste de AME realizado com o corante RB19.....	78

Figura 41 - Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, no teste realizado com o RB19.	78
Figura 42 - Alteração na DQO observada para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.....	79
Figura 43 – Variação de DQO bruta e filtrada observada para o segundo teste realizado com o corante DB22.....	80
Figura 44 - Variação de DQO bruta e filtrada observada para o teste realizado com o corante DO4.	80
Figura 45 - Variação de DQO bruta e filtrada observada para o teste realizado com o corante RB19.....	81
Figura 46 – Valores de pH inicial (●) e final (●) para: primeiro teste de AME realizado com o corante DB22 (a); segundo teste de AME realizado com o corante DB22 (b); teste de AME realizado com o corante DO4 (c); e teste de AME realizado com o corante RB19 (d).	82
Figura 47 - Eficiência de remoção de corante observada no segundo teste de AME realizado com o corante DB22.	83
Figura 48 - Eficiência de remoção de corante observada no teste de AME realizado com o corante DO4.....	84
Figura 49 - Eficiência de remoção de corante observada no teste de AME realizado com o corante RB19.....	85
Figura 50 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.	89
Figura 51 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.	90
Figura 52 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.	90
Figura 53 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.	91
Figura 54 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.....	93
Figura 55 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.....	94
Figura 56 – Reator 2, com composto sólido na superfície interna.	95
Figura 57 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.....	95

Figura 58 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.....	96
Figura 59 – Alteração visual observada para o afluente de R3 e comparação com os afluentes dos Reatores 1 e 2.....	97
Figura 60 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.....	98
Figura 61 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.....	99
Figura 62 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.....	99
Figura 63 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.....	100
Figura 64 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R1, e percentuais de remoção.	101
Figura 65 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R1.	102
Figura 66 – Superfície de absorvâncias obtida para o afluente de R1.....	102
Figura 67 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R1.	103
Figura 68 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R2, e percentuais de remoção.	104
Figura 69 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R2.	105
Figura 70 – Espectro de varredura na região UV-VIS obtido para uma solução aquosa de sulfeto de sódio.....	105
Figura 71 - Superfície de absorvâncias obtida para o afluente de R2.	106
Figura 72 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R2.	106
Figura 73 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R3, e percentuais de remoção.	108
Figura 74 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R3.	109
Figura 75 - Superfície de absorvâncias obtida para o afluente de R3.	109
Figura 76 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R3.	110
Figura 77 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R4, e percentuais de remoção.	110
Figura 78 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R4.	111
Figura 79 - Superfície de absorvâncias obtida para o afluente de R4.	112
Figura 80 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R4.	112

Figura 81 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R1.....	113
Figura 82 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R1.....	114
Figura 83 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R1.	114
Figura 84 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R1.	115
Figura 85 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R1.	115
Figura 86 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R1.	116
Figura 87 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R1.....	117
Figura 88 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R2.....	118
Figura 89 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R2.....	118
Figura 90 – Perfil de absorbâncias obtido com os espectros de varreduras de um ciclo, para R2.	119
Figura 91 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R2.	120
Figura 92 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R2.	120
Figura 93 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R2.....	121
Figura 94 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R2.	121
Figura 95 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R3.....	122
Figura 96 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R3.....	122
Figura 97 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R3.	123
Figura 98 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R3.	123
Figura 99 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R3.	124
Figura 100 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R3.....	124
Figura 101 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R3.	125
Figura 102 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R4.....	126
Figura 103 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R4.....	126
Figura 104 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R4.	127
Figura 105 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R4.	127
Figura 106 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R4.	128
Figura 107 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R4.....	128
Figura 108 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R4.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação química dos corantes, aplicação, fixação e problemas ambientais associados (BASTIAN; ROCCO, 2009)	30
Tabela 2 - Composição da solução substrato AGV.....	52
Tabela 3 – Características do substrato de alimentação dos reatores.....	61
Tabela 4 – Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano.	66
Tabela 5 – Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no primeiro teste realizado com o corante DB22, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.	67
Tabela 6 – Coeficientes de ajuste exponencial obtidos para os volumes acumulados de metano.	69
Tabela 7 – Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no segundo teste realizado com o corante DB22, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.	71
Tabela 8 – Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano, no teste realizado com o corante DO4.....	73
Tabela 9 - Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no teste realizado com o corante DO4, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.....	75
Tabela 10 - Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano, no teste realizado com o corante RB19.	76
Tabela 11 - Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no teste realizado com o corante RB19, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.....	77
Tabela 12 – Valores médios de alcalinidade parcial (AP) e total (AT), obtidos no início e fim dos ensaios realizados.....	83
Tabela 13 – Valores encontrados para os parâmetros de monitoramento afluente (A) e efluente (E), nos quatro reatores (Reator 1 – reator controle, Reator 2 – reator com adição de sulfato e fonte externa de carbono, Reator 3 – reator com adição de sulfeto e fonte externa de carbono e Reator 4 – reator com adição de sulfeto).....	86
Tabela 14 – Dados de DQO Bruta média (em $mg \cdot L^{-1}$ de O_2) e percentual de remoção, observados durante a etapa de monitoramento dos reatores.....	88
Tabela 15 - Dados de DQO Centrifugada média (em $mg \cdot L^{-1}$ de O_2) e percentual de remoção, observados durante a etapa de monitoramento dos reatores.....	88
Tabela 16 – Valores médios de concentração (em $mg \cdot L^{-1}$) obtidos para $S-SO_4^{2-}$, durante o período do monitoramento dos reatores.	92
Tabela 17 – Valores médios de concentração (em $mg \cdot L^{-1}$) obtidos para o íon sulfeto, durante o período do monitoramento dos reatores.	97

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Mecanismo enzimático direto (DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE _{OX} – doador de elétrons na forma oxidada).	41
Equação 2 - Mecanismo biológico indireto (DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE _{OX} – doador de elétrons na forma oxidada; MR – mediador redox na forma reduzida; MR _{OX} – mediador redox na forma oxidada).....	41
Equação 3 - Mecanismo químico direto	41
Equação 4 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na ausência de íons sulfato e sulfeto.....	46
Equação 5 – Produção de metano a partir do metanol (SEITZ et al., 1990).	46
Equação 6 – Produção de íons sulfeto a partir do metanol e íons sulfato (SEITZ et al., 1990).	46
Equação 7 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfato (com redução e oxidação do sulfato).....	47
Equação 8 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfato (com redução dos íons sulfato e oxidação dos íons sulfeto gerados).	47
Equação 9 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfeto e matéria orgânica.....	47
Equação 10 – Reação de absorção do CO ₂ em solução de hidróxido de sódio.....	50
Equação 11 – Oxidação de 1 mol de metano.....	56
Equação 12 – Equação de Clapeyron para os gases ideais.....	56
Equação 13 – Cálculo da carga orgânica digerida para cada 1 mol de metano, levando-se em conta as condições de temperatura e pressão ambientes, os testes foram realizados a uma temperatura média de 30 °C e pressão atmosférica média de 1 atm. Por motivos de simplificação o termo DQO em g de O ₂ , foi substituído por gDQO.	56
Equação 14 – Cálculo da AME _{MÁX} considerando as condições de temperatura e pressão em que o teste foi realizado. Por motivos de simplificação o termo DQO, em g de O ₂ , foi substituído por gDQO.	57
Equação 15 – Equação sigmoideal logística utilizada para o ajuste dos dados. Na qual: os valores de Y serão os volumes acumulados de metano; x, o tempo; A1, A2 e p, os parâmetros de ajuste.	58

Equação 16 – Equação utilizada para ajuste exponencial dos dados obtidos no segundo teste de AME realizado para o corante DB22. Na qual: y serão os valores acumulados de metano; x o tempo; a, b e c os parâmetros de ajuste.	58
Equação 17 – Equação sigmoidal logística utilizada para o ajuste dos dados.	65
Equação 18 – Equação utilizada para ajuste exponencial dos dados obtidos no segundo teste de AME realizado para o corante DB22.	69
Equação 19 – Oxidação completa do etanol por via aeróbia.....	92
Equação 20 – Oxidação anaeróbia do etanol com redução do íon sulfato. Para o balanço de massa entre etanol e sulfato, a quantidade de etanol mostrada é suficiente apenas para redução deste íon.....	92
Equação 21 – Oxidação anaeróbia do etanol com redução do DB22. Para o balanço de massa entre etanol e corante, a quantidade de etanol mostrada é suficiente apenas para redução das ligações azo.....	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AGV – Ácidos graxos voláteis
- AME – Atividade metanogênica específica
- AI – Alcalinidade intermediária
- AP – Alcalinidade parcial
- AT – Alcalinidade total
- ATA – Anaerobic toxicity assay
- BA – Bactérias acetogênicas
- BM – Bactérias metanogênicas
- BMP – Biochemical methane potential
- BRS – Bactérias redutoras de sulfato
- CAS – Chemical abstract service
- CI – Colour index
- CI50 – Concentração inibitória média
- IC50 – Half maximal inhibitory concentration
- DB22 – *Direct Black 22*
- DNA – Desoxi ribonucleic acid
- DO4 – *Direct Orange 4*
- DQO – Demanda química de oxigênio
- EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
- MM – Massa molar
- PVC – Poli cloreto de vinila
- RB19 – *Reactive Blue 19*
- RBS – Reator em batelada sequencial
- SMA – Specific methanogenic activity
- SSV – Sólidos suspensos voláteis
- UASB – Upflow anaerobic sludge blanket

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS (ETAPA 1)	21
2.1.1	Objetivo Geral	21
2.1.2	Objetivos Específicos	21
2.2	EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DO CORANTE DIRECT BLACK 22 (ETAPA 2)	21
2.2.1	Objetivo Geral	21
2.2.2	Objetivos Específicos	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	SETOR TÊXTIL NO BRASIL	22
3.1.1	Polo de Confeccões do Agreste de Pernambuco	22
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	37
3.2.1	Determinação da Toxicidade Anaeróbia	38
3.3	DEGRADAÇÃO DE CORANTES	40
3.3.1	Condições Anaeróbias	40
3.3.2	Condições Aeróbias	41
3.3.3	Mecanismo da Redução de Azocorantes	41
3.3.4	Doadores de elétrons	42
3.3.5	Mediadores Redox	42
3.3.6	Efeito dos Íons Sulfato e Sulfeto	42
4	HIPÓTESES	45
4.1	ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS (ETAPA 1)	45
4.2	EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DO CORANTE DIRECT BLACK 22 (ETAPA 2)	45
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49

5.1	ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS	49
5.1.1	Delineamento do Estudo	49
5.2	EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE DIRECT BLACK 22	59
5.2.1	Delineamento do Estudo	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
6.1	ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS	65
6.1.1	Cálculo da AME_{MÁX} e Percentual de Inibição	65
6.1.2	DQO	79
6.1.3	Variação do pH e Alcalinidade	81
6.1.4	Remoção de Cor	83
6.2	EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE DIRECT BLACK 22	85
6.2.1	Monitoramento	86
6.2.2	Perfis Temporais	113
7	CONCLUSÕES	130
7.1	ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS	130
7.2	EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE DIRECT BLACK 22	130
8	SUGESTÕES	132
	REFERÊNCIAS	133

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas sobre descoloração e biorremediação de efluentes têxteis são importantes e têm sido motivo de estudos frequentes. Dentre as razões, pode-se citar: os corantes reativos representam uma cota de mercado crescente, abrangem atualmente cerca de 20-30% do total do mercado para corantes, e são usados para tingir algodão que compõe cerca de metade do consumo mundial de fibra; em segundo lugar, uma grande fração, cerca de 30%, dos corantes reativos aplicados é desperdiçada. Como resultado, os efluentes de tinturaria contêm tipicamente $0,6-0,8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ de corante; em terceiro lugar, o tratamento tradicional de águas residuais, que depende de sorção e biodegradação aeróbia, tem uma baixa eficiência de remoção de reativos e outros corantes solúveis aniônicos. Os corantes são intencionalmente projetados para resistir à degradação aeróbia (AHMAD *et al.*, 2015), e não é nenhuma surpresa que a degradação de corantes é limitada em sistemas de lodos ativados. O grau de estabilidade de azocorantes em condições aeróbias é proporcional à complexidade estrutural da molécula (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Deste modo, a tratamento anaeróbio surge como uma alternativa viável para a degradação destes corantes. Além disso, os sistemas tratamento anaeróbios possuem uma série de vantagens, tais como: baixa produção de sólidos; baixo consumo de energia; necessita de pouco espaço físico em relação ao tratamentos aeróbios; baixo custo de produção; possibilidade de obtenção de gás metano; a biomassa mantém-se preservada por um período de tempo maior do que em reatores aeróbios; tolerância a altas cargas orgânicas; possibilidade de aplicação em grande e pequena escalas; e baixo consumo de nutrientes (CHERNICHARO, 2007a). Em todo o mundo os problemas energéticos crescentes têm levado os pesquisadores a buscar novas fontes de energia. Existem muitos estudos sobre a utilização de diferentes materiais e tecnologias para obtenção de energia. Desta forma, a eficiência de produção do metano durante a mineralização de azocorantes é muito importante para o desenvolvimento sustentável e melhoria dos processos industriais (KARATAS; DURSUN; ARGUN, 2011).

Ao tratar corantes têxteis, por via anaeróbia, deve-se levar em conta os efeitos dos corantes na comunidade microbiana. Os microrganismos, que mantêm as condições de redução para a descoloração dos corantes têxteis, são conhecidos por serem sensíveis a “choques” tóxicos e essa é uma das razões para o retardamento na remoção de cor. Poucos relatos estão disponíveis sobre o efeito inibitório dos corantes sobre a metanogênese. Não só o corante em si pode prejudicar a remoção eficiente da cor, mas também outros compostos tais como metais

pesados, sulfeto, e sais podem causar inibição no sistema de tratamento biológico (SARAYU; SANDHYA, 2012).

Efluentes de indústria têxtil contêm concentrações consideráveis de sulfato. Este íon é adicionado, na forma de sais, como aditivo dos processos de tingimento, e pode ser formado pela oxidação de compostos de enxofre mais reduzidos (VAN DER ZEE *et al.*, 2003). Em reatores anaeróbios que tratam águas residuais contendo sulfato, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) competem com as bactérias metanogênicas (BM) pelos substratos hidrogênio e acetato e com as acetogênicas (BA) pelos substratos intermediários, como os ácidos graxos e álcoois (COSTA *et al.*, 2010; MUYZER; STAMS, 2008; OMIL *et al.*, 1998). Os efeitos dessa competição são importantes, pois determinarão até que ponto o sulfeto e o metano serão produzidos (MUYZER; STAMS, 2008; OMIL *et al.*, 1998).

A produção de sulfeto é o principal problema associado ao tratamento anaeróbio de águas residuais ricas em sulfato. O sulfeto produzido em um reator anaeróbio é distribuído entre S^{2-} , HS^- , H_2S em solução, H_2S no biogás, e sulfetos metálicos insolúveis, de acordo com equilíbrios químicos e físicos (LENS *et al.*, 1998). A oxidação dos íons sulfeto prossegue biologicamente e quimicamente. Sua oxidação biológica nos sistemas de tratamento de águas residuais está tipicamente associada à remoção de cor (VAN DER ZEE *et al.*, 2007). O sulfeto biogênico produzido, após o metabolismo anaeróbio de sulfato, pode ser utilizado como um doador de elétrons em ambientes anaeróbios, conduzindo assim à redução dos sistemas cromóforos de corantes e à remoção de cor (MUYZER; STAMS, 2008; OMIL *et al.*, 1998; RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015). Apesar disso, os íons sulfato e sulfeto são potenciais inibidores da atividade bacteriana. A forma H_2S , pode permear o meio celular e provocar desnaturação das proteínas. E os íons sulfato, além de serem precursores do íon sulfeto, podem competir com o corante como aceptor de elétrons (VAN DER ZEE *et al.*, 2003). Estes íons são, portanto, importantes pois estão presentes no tratamento anaeróbio de efluentes têxteis.

Desta forma, o presente trabalho foi desenhado para avaliar a influência de corantes com diferentes estruturas moleculares na atividade de bactérias metanogênicas. Para isso foram utilizados testes de toxicidade anaeróbia. Adicionalmente, se pretendeu cobrir aspectos que tangem a influência dos íons sulfato e sulfeto sobre o processo de descoloração.

2 OBJETIVOS

2.1 ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS (ETAPA 1)

2.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a toxicidade de corantes têxteis a organismos metanogênicos.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a relação entre a concentração de corante e a atividade metanogênica específica;
- Investigar a inibição da AME por corantes pertencentes a diferentes grupamentos químicos (azo e antraquinônico);
- Verificar a relação entre formação de subprodutos nocivos e a inibição da AME;
- Determinar a concentração inibitória média (CI50) de corantes para a AME.

2.2 EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DO CORANTE *DIRECT BLACK 22* (ETAPA 2)

2.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a interferência dos íons sulfato e sulfeto no processo de descoloração do corante tetra-azo *Direct Black 22* e na remoção de matéria orgânica.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos íons sulfato e sulfeto na remoção anaeróbia de cor e DQO de efluente têxtil sintético;
- Avaliar a produção de amins aromáticas com e sem a influência dos íons sulfato e sulfeto;
- Avaliar a remoção/geração dos íons sulfato e sulfeto durante o tratamento anaeróbio de efluente têxtil sintético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SETOR TÊXTIL NO BRASIL

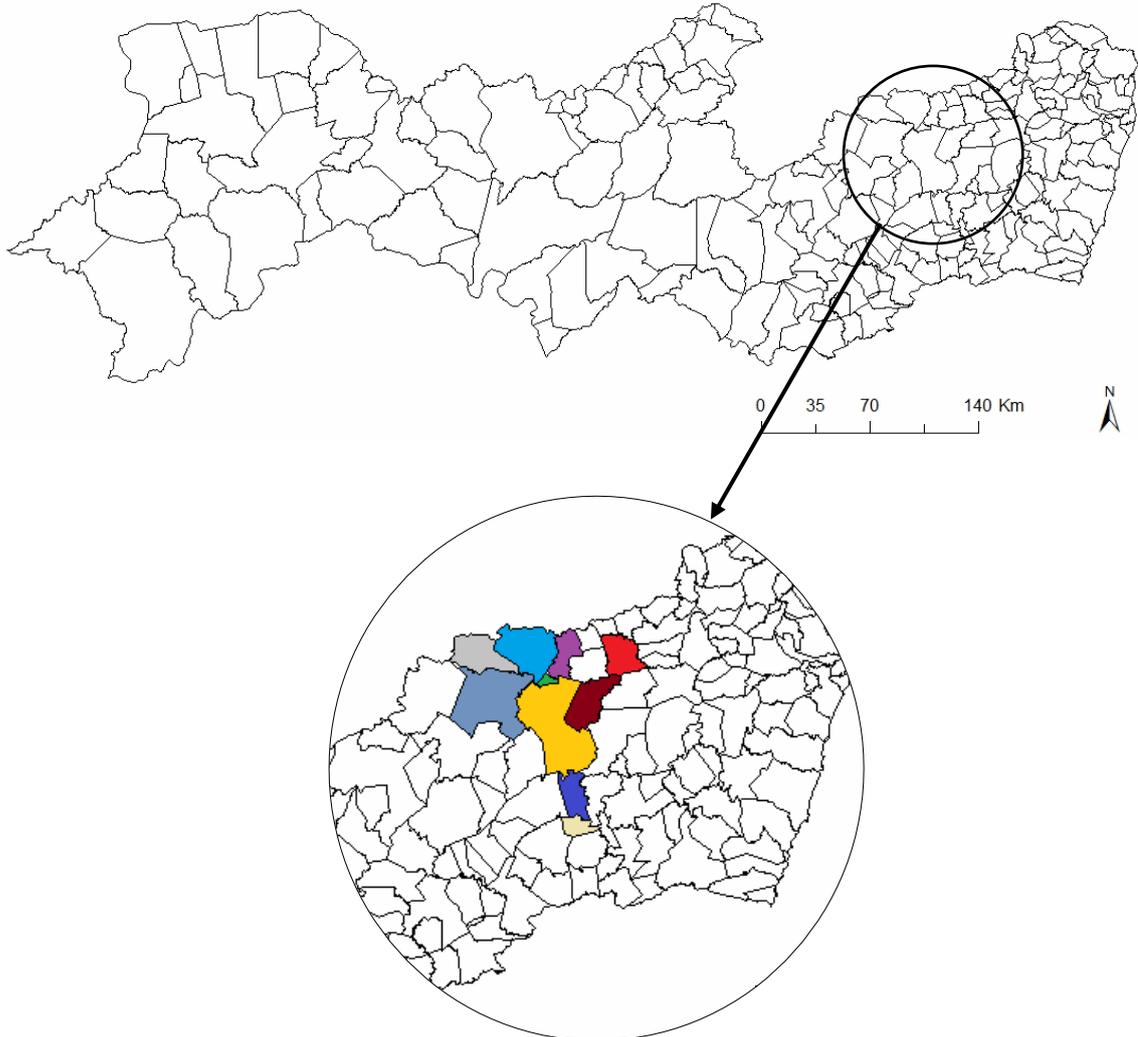
A única cadeia têxtil do ocidente, que ainda permanece completa em todas as suas etapas, situa-se no Brasil. Aqui produz-se das fibras às confecções. O setor têxtil engloba mais de 32 mil empresas, onde mais de 80% são empresas de confecções de pequeno e médio porte, espalhadas por todo o território nacional. Este setor emprega cerca de 1,7 milhões de brasileiros, sendo que 75% concentra-se no segmento de confecção, e a maioria são mulheres. No ano de 2012, este setor arrecadou US\$ 56,7 bilhões, e US\$ 67 bilhões em 2011. No Brasil, este setor representa em torno de 6% de toda a produção da indústria de transformação (ABIT, 2013; BASTIAN; ROCCO, 2009).

3.1.1 Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco

No agreste pernambucano, há atualmente mais de 100 mil pessoas trabalhando na produção de peças de vestuário. Esta atividade confeccionista engloba uma média de dez municípios. Muitos destes empregos são formais, porém a maioria é informal. Esse número de pessoas, é considerável ao comparar com toda a indústria pernambucana que emprega, formalmente, pouco mais de 200 mil pessoas (SEBRAE, 2013). O “maior shopping atacadista de confecções da América Latina”, no município de Santa Cruz do Capibaribe, é apenas um dos seis grandes espaços de comercialização de produtos de vestuário hoje existentes no Polo de Confecções do Agreste pernambucano. Além deste, estão presentes, em Toritama, o Parque das Feiras; em Caruaru, o Polo Comercial; e as feiras da Sulanca, presentes nestas três cidades que concentram a maior produção de confecções (SEBRAE, 2013).

Em todo o Polo de Confecções, existem em torno de 18,8 mil empresas, sendo que 20% são empresas formais, e 77% das empresas deste Polo localizam-se nos 3 principais municípios da região: Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe (APL CONFECÇÕES PE, 2016). Além destes três podem ser citados os municípios de Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Cupira, Riacho das Almas, Surubim, Taquaritinga do Norte e Vertentes (Figura 1). Por estarem geograficamente concentradas, as unidades produtivas que se localizam nessas cidades e em outras muito próximas bem podem continuar a ser designadas “Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco” (APL CONFECÇÕES PE, 2016; SEBRAE, 2013).

Figura 1 – Localização geográfica do Polo de Confeções do Agreste de Pernambuco no mapa do estado de Pernambuco. (■ Agrestina; ■ Brejo da Madre de Deus; ■ Caruaru; ■ Cupira; ■ Riacho das Almas; ■ Santa Cruz do Capibaribe; ■ Surubim; ■ Taquaritinga do Norte; ■ Toritama e ■ Vertentes).



Fonte: Adaptado de BDE PERNAMBUCO (2016).

Grande parte das indústrias têxteis, como por exemplo o setor de confecções, possui o ciclo das etapas de produção incompleto, necessitando, deste modo, terceirizar as etapas do processo com outras empresas. No caso específico do setor de confecções, utiliza-se o trabalho de uma mão-de-obra especializada que, muitas vezes, trabalha em seus ateliêes ou mesmo, em suas residências. Neste tipo de processo produtivo, estas indústrias são denominadas “indústrias de facção” e constituem a maior parte das empresas do ramo de confecção. Em inúmeros polos têxteis existe um grande número destas empresas, que se dedicam apenas a uma fase do processo produtivo de fabricação de roupas. Deste modo, é necessária a inclusão das lavanderias no fluxo produtivo, para que este esteja completo (BASTIAN; ROCCO, 2009).

3.1.1.1 Lavanderias

As lavanderias industriais representam a parte final do processo produtivo de empresas de confecção e vestuário. Estas atuam possibilitando a melhoria na qualidade e gerando efeitos específicos nas peças confeccionadas, o que não é possível fazer durante a produção do tecido plano. Nestas indústrias, as peças, inicialmente em tecido cru, irão ganhar diversos efeitos e, para isso, podem passar por diferentes etapas de acabamento, como por exemplo: a desengomagem, o amaciamento, o tingimento, o envelhecimento, o alvejamento, etc. Para cada peça, é aplicada uma determinada “receita” de lavagem com um procedimento específico de beneficiamento, sempre objetivando agregar valor e estilo ao produto final. Os dois processos básicos tradicionais utilizados nas lavanderias são: a *lavagem*, e a *secagem* das roupas.

Na lavagem, as roupas são limpas com produtos específicos para cada tipo de artigos têxteis, de acordo com suas características e o acabamento desejado. Este processo também pode ser feito manualmente no caso de artigos finos e mais delicados. O processo é escolhido de acordo com uma separação prévia e orientações específicas para cada tecido, e inclui, além do tipo de limpeza, o pH do meio, a intensidade de ação mecânica, a temperatura de limpeza e secagem, etc.

O processo de secagem consiste na operação de remoção da umidade das roupas. Isto é conseguido através de centrífugas e/ou vaporizadores térmicos nas secadores. Além da lavagem e secagem, o processo de beneficiamento pode incluir: a *amaciamento* - processo simples e rápido, sem emprego de muitas substâncias, de fácil execução; a *estonagem* - ocorre quando o jeans está na máquina juntamente com outros produtos adicionados, fazendo com que ocorra uma união de forças de desgaste, como a ação mecânica da queda e batida da calça na água, da batida da peça no cesto da máquina, e da batida entre elas mesmas. Além dessa união de forças, adicionam-se também pedras ou enzimas, para aumentar/acelerar o processo de desgaste. As pedras atuam por processo físico, enquanto as enzimas, de ação biológica, atacam a celulose do algodão; o *clareamento* - tem por objetivo clarear o jeans com reações de oxirredução, desbotando o corante índigo e; o *tingimento simples* - que tem por objetivo tingir o jeans com a cor desejada, sem manchas ou nuances, existindo inúmeras cores e tipos distintos de corantes (BASTIAN; ROCCO, 2009).

3.1.1.1.1 Tingimento

O processo completo de tingimento, que inclui o beneficiamento das peças pode ser realizado de modo descontínuo ou contínuo/descontínuo. A definição do processo dependerá, da classe de corantes a ser utilizado, dos equipamentos disponíveis e custos envolvidos. Esta etapa envolverá: a preparação do corante, o tingimento propriamente dito, a fixação, a lavagem e a secagem (COMMISSION, 2003).

Deste modo, as lavanderias são responsáveis pela geração e lançamento de grande quantidade de efluentes líquidos industriais, sendo que, este efluente possui alta coloração e volume de produtos químicos. Também é gerada uma grande quantidade de resíduos sólidos, como restos de fibras dos tecidos, embalagens de produtos, etc. (BASTIAN; ROCCO, 2009; RAHMAN *et al.*, 2017).

3.1.1.1.2 O Efluente Têxtil

As águas de lavagem provenientes da desengomagem dos tecidos de algodão podem conter até 70% da carga total de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente final. A emissão pode chegar à ordem de 95 g O₂ de DQO por kg de tecido, gerando concentrações de DQO muitas vezes, acima de 20 g O₂·L⁻¹ (COMMISSION, 2003; RAHMAN *et al.*, 2017). Durante o processo de tingimento, podem ser adicionados compostos alcalinos como o hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou bicarbonato, além dos sais cloreto de sódio e sulfato de sódio, adicionados aos banhos de tingimento (COMMISSION, 2003).

a) Salinidade

Sais de vários tipos são utilizados em processos de tingimento para diferentes fins (por exemplo, para promover o tingimento ou aumentar o nível de cor). Em geral, as maiores quantidades de sais são usadas em processos de tingimento de algodão, com tipos específicos de corantes. Muito esforço tem sido feito pelos fabricantes de corantes para tentar resolver este problema (COMMISSION, 2003).

b) Presença do Enxofre

As águas residuais do processo têxtil podem conter compostos de enxofre, como os sulfetos utilizados com agentes de redução. Em alguns casos este já está contido na formulação

do corante e, em outros, ele é adicionado ao banho de corante antes do tingimento (CERVANTES *et al.*, 2007). Ao final, o excesso deste íon chega às águas residuais. Os sulfetos são tóxicos aos organismos aquáticos e contribuem para o aumento da DQO. Além disso, os ânions sulfeto convertem-se em sulfeto de hidrogênio (H_2S), em condições ácidas, dando origem a fortes odores e corrosão (COMMISSION, 2003; RASOOL; MAHMOUD; LEE, 2015).

O hidrossulfito de sódio (também chamado de ditionito de sódio) é outro agente redutor contendo enxofre, que é utilizado nos processos de tingimento (CERVANTES *et al.*, 2007). Este composto, apesar de ser menos crítico ambientalmente, converte-se a sulfito, que também é tóxico para organismos aquáticos. E, em alguns casos, ainda é oxidado a sulfato. No tratamento das águas residuais contendo sulfito, este é oxidado a sulfato que, em condições anaeróbias, pode ser reduzido a sulfeto de hidrogênio (CERVANTES *et al.*, 2007; COMMISSION, 2003).

Considerando a divisão produtiva da indústria têxtil, não se pode deixar de mencionar a importância dos corantes utilizados nos processos de acabamento realizados nas lavanderias.

c) Corantes

Corantes são compostos aromáticos que podem absorver radiação eletromagnética em comprimentos de onda na faixa do visível (aproximadamente entre 350 e 700 nm). Os corantes possuem grupos químicos chamados *cromóforos*, que são sistemas de elétrons deslocalizados, com ligações duplas conjugadas, e os grupos *auxocromos*, que são grupos doadores ou retiradores de elétrons, que se comportam como grupos substituintes que causam ou intensificam a cor do cromóforo através da alteração da energia global do sistema de elétrons. Os cromóforos mais comuns são os grupos: azo ($-N=N-$), carbonila ($-CO-$), metino ($-CH=$), nitro ($-NO_2$) e grupos quinóides (SARAYU; SANDHYA, 2012; VAN DER ZEE, 2002). Dentre os auxocromos mais importantes destacam-se a amina ($-NH_2$), a carboxila ($-COOH$), ácidos sulfônicos ($-SO_3H$) e a hidroxila ($-OH$) (IARC, 2010; SARAYU; SANDHYA, 2012; VAN DER ZEE, 2002; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). O grupo sulfonato confere alta solubilidade do corante na água. Os auxocromos podem pertencer a classes de corantes: reativo, ácido, básico, direto, mordaz, disperso, cuba, aniônicos,

sulfurosos e etc. (SARAYU; SANDHYA, 2012; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Com base na estrutura química, pode-se ter inúmeros grupos de corantes. Os grupos denominados azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina e o triarilmetano são quantitativamente os grupos mais importantes (VAN DER ZEE, 2002).

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

Os corantes utilizados podem ser classificados de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez, tipo de excitação eletrônica ao ser exposto a luz, etc. De acordo com a classificação padrão adotada pelo *Colour Index (CI)* e, publicada pela *The Society of Dyers and Colourists*, em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*, podemos ter os corantes: à tina, reativos, dispersos, diretos, ácidos, catiônicos, sulfurosos e naturais (BASTIAN; ROCCO, 2009; HUNGER, 2003).

c.1 Corantes à tina

Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença do grupo cetônico ($-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior. O corante Índigo se encaixa nesta classificação, por ser um indigóide (BASTIAN; ROCCO, 2009; HUNGER, 2003).

c.2 Corantes reativos

Os corantes reativos se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela

cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos ($-OH$) da celulose. Daí estes corantes se chamarem corantes reativos (GUARATINI; ZANONI, 1999).

c.3 Corantes Dispersos ou Plastosolúveis

Os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também empregados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas (GUARATINI; ZANONI, 1999).

c.4 Corantes diretos

São corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade pela celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, uma vez que são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual são aplicados cloreto ou sulfato de sódio em quantidade e intervalos de tempo apropriados (GUARATINI; ZANONI, 1999).

c.5 Corantes ácidos

São corantes aniônicos, bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas, sendo, entretanto, largamente empregados para a poliamida. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos são metalizados e absolutamente indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil (alta solidez). A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes permanecem estáveis durante o processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja flutuações dramáticas de pH e temperatura (GUARATINI; ZANONI, 1999).

c.6 Corantes catiônicos (básicos modificados)

São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido a presença de grupamento amino ($-NH_2$). Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas, e em casos especiais para a lã, seda e acetato de celulose. Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Já os antigos corantes básicos (catiônicos não modificados), devido a sua pouca solidez (principalmente à luz), hoje em dia, possuem utilização têxtil bastante reduzida, tendo sofrido forte pressão do mercado quanto à segurança de seu manuseio, visto que grande parte dos mesmos utiliza a benzidina (CAS-92-87-5) como matéria-prima, produto reconhecidamente carcinogênico (CAS – *Chemical Abstracts Service*) (BASTIAN; ROCCO, 2009; HUNGER, 2003).

c.7 Corantes sulfurosos

É uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas ($-S-S-$). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro (BASTIAN; ROCCO, 2009; GUARATINI; ZANONI, 1999; HUNGER, 2003).

c.8 Corantes naturais

São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre. A toxicologia de corantes sintéticos não difere fundamentalmente dos corantes naturais, quando avaliados sob os mesmos critérios. Diferentemente dos corantes naturais, os corantes sintéticos possuem composição definida e uniforme e são submetidos a testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado, o que faz com que as informações sobre suas propriedades sejam amplamente conhecidas e bastante consistentes. A principal utilização dos corantes naturais ocorre em tingimentos do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais. Assim, uma grande quantidade de sais minerais é necessária para se efetuar o tingimento e,

consequentemente, íons metálicos são liberados durante as fases de lavagem. Como exemplo mais clássico deste tipo de corante temos o pau-brasil, que quando da descoberta do Brasil pelos portugueses, foi de grande valia para tingir roupas de papas e de reis (BASTIAN; ROCCO, 2009; HUNGER, 2003).

Na Tabela 1 são mostrados os graus de fixação médio dos corantes e os poluentes associados, de acordo com sua classificação química e requisitos químicos do processo produtivo.

Tabela 1 – Classificação química dos corantes, aplicação, fixação e problemas ambientais associados (BASTIAN; ROCCO, 2009)

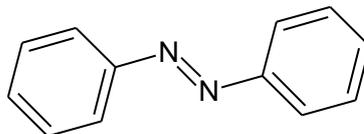
CLASSE CORANTES	DESCRIÇÃO	TIPO DE FIBRAS	FIXAÇÃO TÍPICA (%)	POLUENTES ASSOCIADOS
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico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

Com relação aos grupos cromóforos, podemos citar os seguintes tipos de corantes:

c.9 Corantes AZO

Corantes azo ou azocorantes são termos aplicados aos corantes orgânicos sintéticos que se caracterizam pela presença do grupo cromóforo azo ($-N=N-$, Figura 2).

Figura 2 – Exemplo de composto com ligação azo, azobenzeno.

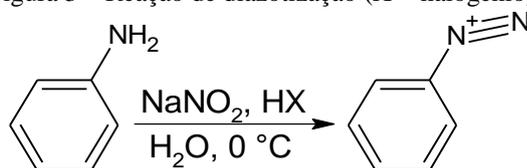


Fonte: O Autor.

Este grupo divalente está ligado a átomos de carbono com hibridização sp^2 : por um lado, a um núcleo aromático ou heterocíclico e, por outro, a uma molécula insaturada cíclica, um heterocíclico ou um grupo alifático. Os corantes naturais não possuem esse grupo cromóforo. Comercialmente, os corantes azo são a maior e mais versátil classe de corantes orgânicos. Existem mais de 10 mil *Colour Index (CI)* atribuídos para corantes comerciais, 4.500 estão em uso, e mais de 50% destes pertencem ao grupo azo (CHUDGAR, 2000; YURTSEVER; ÇINAR; SAHINKAYA, 2016).

A reação de acoplamento entre um composto diazo aromático e um componente de acoplamento é a via de síntese mais importante de corantes azo. Do total de corantes fabricados, cerca de 60% são produzidos por esta reação (CHUDGAR, 2000). Inicialmente uma amina aromática é convertida em um sal de diazônio por um processo chamado diazotização (geralmente ocorre na presença de ácido nitroso produzido in situ a partir de nitrito de sódio e um ácido forte, tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ou HBF_4 , Figura 3) e, em seguida, ocorre a reação do composto diazo produzido com um grupo fenol, naftol, amina aromática, ou um composto que tem um grupo metileno ativo, para produzir o corante azo correspondente, esta última etapa é denominada acoplamento diazo (DYESTAR, 2000; IARC, 2010).

Figura 3 – Reação de diazotização (X = halogênio).



Fonte: O Autor.

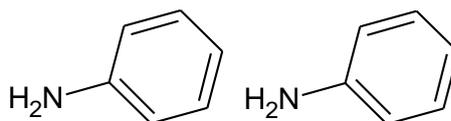
Há corantes azóicos para o tingimento de todos os substratos naturais tais como o algodão, o papel, seda, couro, lã; e existem corantes azóicos para substratos sintéticos, tais como poliamidas, poliésteres, acrílicos, poliolefinas, raiom de viscose, e acetato de celulose; para a

coloração de tintas, vernizes, plásticos, tintas de impressão, borracha, alimentos, medicamentos e cosméticos; para a coloração de superfícies polidas; e para uso na impressão de fotografias. Os tons de corantes azo podem cobrir todo o espectro. Os corantes azo, do grupo ácido, contêm um ou mais grupos sulfonato, proporcionando desse modo sua solubilidade em meios aquosos (CHUDGAR, 2000).

Quando corantes azo são tratadas sob condições anaeróbias, os grupos azo (característicos deste tipo de corantes) são irreversivelmente destruídos, fazendo com que os corantes percam sua cor. No entanto, os sistemas aromáticos restantes ainda podem absorver luz, de modo a gerar uma coloração ligeiramente amarelada, que muitas vezes permanece no efluente (COMMISSION, 2003).

A destruição do grupo azo separa o corante em outros corantes mais simples e/ou em aminas aromáticas (Figura 4).

Figura 4 – Aminas aromáticas produzidas pela quebra do composto azobenzeno.



Fonte: O Autor.

Embora a quebra da ligação azo remova o problema visível, permanece ainda o problema da toxicidade das aminas aromáticas (DAVIES *et al.*, 2006; TOMEI; MOSCA ANGELUCCI; DAUGULIS, 2016). Um grande número de estudos têm mostrado que as aminas aromáticas produzidas na quebra da ligação azo podem apresentar potencial carcinogênico (HAUSER, 2011; IARC, 2010). A este respeito, supõe-se que o agente cancerígeno final surge a partir da conversão metabólica destes compostos em espécies eletrofílicas que interagem com os locais ricos em elétrons do DNA, provocando alterações, mutações e efeitos adversos sobre as células (IARC, 2010). Para identificar e quantificar as aminas aromáticas, podem ser utilizados métodos cromatográficos (FERNANDES, 2001; JURADO-SANCHEZ; BALLESTEROS; GALLEGO, 2011; MAGA, 2011; SKARPING; RENMAN; SMITH, 1983; SKARPLNG; RENMAN; DALENE, 1983).

Grupos sulfônicos, comumente presentes nestas aminas, conferem a estas um caráter xenobiótico, a presença de uma unidade aniônica fortemente carregada impede a penetração do composto através das membranas celulares bacterianas (DAVIES *et al.*, 2006).

Deste modo, as populações microbianas inadaptadas não degradam, por exemplo, naftalenos sulfonados, ou o degradam de forma incompleta (NÖRTEMANN *et al.*, 1986). O grupo sulfônico, como substituinte em um anel aromático, é uma estrutura que raramente ocorre na natureza, assim, estes compostos resistem a biodegradação e são tóxicos. Estas substâncias são, particularmente, perigosas e sua eliminação das águas residuais é de grande importância (PEREI *et al.*, 2001).

c.9.1 Toxicidade dos corantes azo

A toxicidade é a propriedade potencial de uma substância de causar efeitos adversos em consequência da interação com o organismo teste (DEZOTTI *et al.*, 2008). Os efeitos carcinogênicos dos azocorantes têm sido estudados (CHEQUER; DORTA; OLIVEIRA, 2011; ESMAEILI *et al.*, 2016; FONSECA, 2006; SILVA FILHO *et al.*, 2007) para estabelecer, se possível, as diretrizes para prever os riscos à saúde humana. Três diferentes mecanismos para carcinogenicidade de azocorantes foram identificados, todos envolvendo a ativação metabólica de intermediários eletrofílicos reativos que se ligam covalentemente ao DNA. Dentre estes mecanismos destacam-se (BROWN; DE VITO, 1993):

- azocorantes que são tóxicos somente após redução e quebra da ligação azo para gerar aminas aromáticas, principalmente devido a bactérias anaeróbias intestinais. As aminas aromáticas são metabolicamente oxidadas a espécies eletrofílicas reativas que se ligam covalentemente ao DNA.
- azocorantes com estruturas contendo grupos de aminas aromáticas livres que podem ser oxidadas metabolicamente sem a redução do grupo azo.
- azocorantes que podem ser ativados via oxidação direta da ligação azo originando sais de diazônio eletrofílicos altamente reativos.

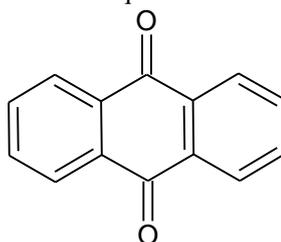
Cada composto pode possuir um mecanismo específico; assim a toxicidade azo é provavelmente causada por mais de um mecanismo. Embora não seja possível prever a carcinogenicidade dos azocorantes com certeza absoluta, é possível estabelecer algumas previsões. Algumas espécies de bactérias anaeróbias intestinais (em alguns casos azoredutases hepáticas) podem reduzir qualquer composto azo a aminas aromáticas, que contém subgrupos de aminas aromáticas conhecidos por serem carcinogênicos, tais como as benzidinas (BROWN; DE VITO, 1993).

Em geral, os corantes azo são tóxicos, altamente recalcitrantes e distribuídos nos ambientes. Sua grande escala de aplicação e produção resulta em graves problemas ambientais. A azo redução bacteriana é um processo importante para remoção deste grupo de contaminantes. Os recentes avanços nesta área de pesquisa, revelam que a azo redução está acoplada à oxidação de compostos doadores de elétrons, através da cadeia transportadora. Estas descobertas têm grande potencial biotecnológico e implicações na limpeza de locais contaminados (HONG; GU, 2010).

c.10 Corantes Antraquinônicos

Os corantes antraquinônicos compreendem a segunda classe de corantes mais importante, fazendo parte, também, dos corantes mais antigos. São encontrados em volta de múmias que datam de mais de 4 mil anos. Apesar de sua importância, estes corantes apresentam uma relação custo-benefício desfavorável. Os corantes antraquinônicos são baseados na antraquinona (Figura 5) que é incolor. Para produção de corantes comercialmente úteis, são introduzidos grupos fortemente doadores de elétrons, tais como a amina e a hidroxila. Para otimizar. Para otimizar as propriedades, empregam-se grupos amino primários e secundários (não terciários) e grupos hidroxila. Estes grupos asseguram o grau máximo de sobreposição orbital, reforçada por uma ligação de hidrogênio intramolecular, com impedimento estérico mínimo (HUNGER, 2003).

Figura 5 – Estrutura química da Antraquinona.



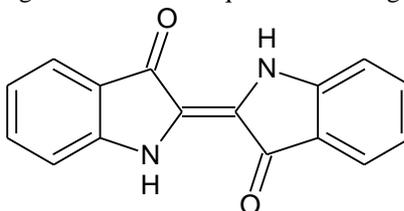
Fonte: O Autor.

c.11 Corantes Indigóides

Os corantes indigóides representam umas das classes mais antigas de corantes orgânicos. Durante 5 mil anos, eles foram utilizados para tingir materiais têxteis, como a lã, o

linho e o algodão. Embora muitos corantes indigóides tenham sido sintetizados, apenas o próprio índigo (Figura 6) possui importância comercial, atualmente. O índigo é azul e usado, quase que exclusivamente, para tingir jeans e jaquetas.

Figura 6 – Estrutura química do índigo.



Fonte: O Autor.

c.12 Corantes Catiônicos

Os corantes catiônicos possuem uma carga positiva em sua molécula. Estão ligados a um íon contra-íon (formando um sal), geralmente um íon negativo e incolor de um ácido inorgânico ou orgânico de baixa massa molecular. Muitos destes corantes podem ser convertidos em corantes insolúveis por adição de base. A carga positiva pode estar localizada ou deslocalizada, localizada em grupos amônio, num átomo de oxigênio, enxofre ou fósforo (HUNGER, 2003).

c.13 Corantes Polimetínicos

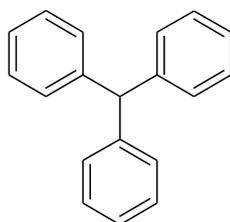
Os corantes polimetínicos são caracterizados por uma cadeia de grupos metino, que forma um sistema de ligações duplas conjugadas. O grupo mais importante de corantes polimetínicos são os carotenoides, estes corantes possuem grupos alifáticos ou alicíclicos no final da cadeia. A conjugação é necessária para deslocar o comprimento de onda de máxima excitação para região do visível (HUNGER, 2003).

c.14 Corantes Di e Triaril metano

Os corantes di e triaril metano, pertencem à classe de corantes polimetínicos. Podem ser considerados como corantes polimetínicos ramificados. As ramificações são produzidas por

anéis aromáticos incorporados a cadeia por um átomo de carbono central (Figura 7) (HUNGER, 2003).

Figura 7 – Estrutura química do triaril metano.

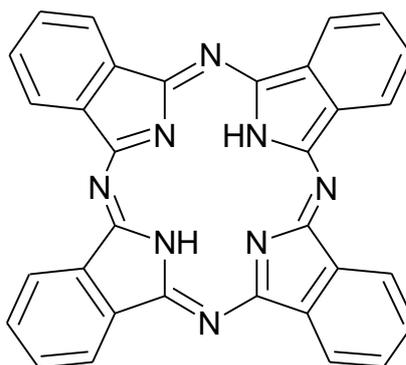


Fonte: O Autor.

c.15 Corantes Ftalocianínicos

O termo ftalocianina foi usado pela primeira vez para descrever uma classe de corantes orgânicos, cujas cores variam de azul avermelhando à verde amarelado. O nome ftalocianina deriva dos termos gregos nafta (óleo mineral) e cianina (azul escuro). A ftalocianina (Figura 8) forma um grande número de complexos metálicos e metaloides com átomos como boro, silício e germânio, podendo formar complexos com não metais, como o fósforo (HUNGER, 2003).

Figura 8 – Estrutura química da ftalocianina.



Fonte: O Autor.

c.16 Corantes Metal-Complexos

Os corantes metal-complexos são compostos de coordenação nos quais um íon metálico está unido a um ou mais ligantes. O primeiro uso de corantes metal-complexos foi o

processo de tingimento mordente, um método que tem origem na idade média. Os tecidos a serem tingidos eram impregnados com uma solução de sais metálicos, como alumínio, ferro ou cromo, e depois tratados com um corante natural contendo um sistema de quelatação para ligar o metal à fibra. O tingimento mordente gera um deslocamento batocrômico nas cores e melhora a resistência à luz e às lavagens (HUNGER, 2003).

c.17 Corantes Fluorescentes

Para ocorrência da fluorescência é necessário o aumento do tempo de vida do estado excitado singleto, para que os processos que emitem radiação eletromagnética possam competir com os que não emitam. Isso é conseguido aumentando a rigidez molecular, restringindo os graus de liberdade vibratórios e rotatórios da molécula. As moléculas fluorescentes abrangem todo o espectro da região do ultravioleta ao infravermelho próximo. Para que um corante fluorescente tenha praticidade em seu uso, o mesmo deve ter sua cor relacionado aos seus espectros de emissão e absorção, deve possuir alto coeficiente de extinção molecular e alto rendimento quântico (HUNGER, 2003).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Considerando tanto o volume descarregado de efluente quanto sua composição, o efluente gerado pela indústria têxtil é classificado como o mais poluente entre todos os setores industriais (REID, 1996; YURTSEVER; ÇINAR; SAHINKAYA, 2016). O lançamento de efluentes da indústria têxtil pode causar coloração anormal das águas superficiais. Isso aumenta a preocupação ambiental imediata em termos de qualidade da água, e afeta diretamente a flora e fauna aquáticas. Além disso, o impacto em longo prazo dos produtos azóicos na saúde humana tem causado preocupação, e a exposição ocupacional dos trabalhadores na fabricação de corante nas indústrias tem recebido considerável atenção (CHEN, 2002). Verificou-se que as formas purificadas de vários azocorantes são mutagênicas e carcinogênicas (CHEN, 2002; DAI *et al.*, 2016; DIAS *et al.*, 2010).

Durante os últimos anos, foram estabelecidos, em muitos países, novos regulamentos mais restritivos relacionados às descargas de águas residuais. Esta nova legislação, em conjunto com pressões comerciais internacionais, tais como aumento da concorrência e a introdução de rótulos ecológicos de produtos têxteis no mercado, está a

ameaçar a própria sobrevivência da indústria têxtil em muitos países industrializados (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998)

Vários métodos tradicionais são utilizados para descolorir e tratar efluentes têxteis. Estes métodos incluem: procedimentos físico-químicos, tais como filtração, coagulação, floculação, carvão ativado e adsorção, e procedimentos físicos como a separação por membrana (osmose reversa e ultrafiltração). Estes processos fazem apenas uma transferência de fase do poluente. Além disso, muitos são caros e envolvem a formação de uma lama concentrada que cria um problema de eliminação secundário (LUCAS *et al.*, 2007).

Nos últimos anos, foram desenvolvidos processos biológicos, envolvendo bactérias aeróbias, anaeróbias e fungos, para degradação de corantes e reutilização de águas residuais (ELISANGELA *et al.*, 2009). A redução bacteriana da ligação azo geralmente é inespecífica e a descoloração bacteriana é normalmente mais rápida. A descoloração e degradação biológica têm aparecido como uma alternativa ecológica e de custo competitivo em relação aos processos de transformação química (ELISANGELA *et al.*, 2009).

Os efluentes da indústria têxtil geralmente contêm concentrações de sulfato elevadas. O sulfato é um aditivo de banhos de corantes ou pode ser formado pela oxidação/redução de espécies de enxofre utilizadas no processo de tingimento, tais como sulfeto, hidrosulfeto e ditionita. Deste modo, a presença de sulfato pode ter diversos efeitos sobre a redução de azocorantes. Em primeiro lugar, o sulfato pode competir com os corantes, agindo como um receptor de elétrons, o que dependerá da capacidade da biomassa de reduzi-lo. Em segundo lugar, os equivalentes de elétrons podem ser gerados através da redução de sulfato via oxidações anaeróbias do substrato, diminuindo, assim, os cofatores envolvidos na redução de sulfato e podendo, também, influenciar a redução dos azocorantes. Finalmente, a geração de sulfeto por meio de redução do sulfato, pode também contribuir para a redução dos azocorantes. Apesar de todos esses fatos, há apenas alguns poucos relatos na literatura que descrevem o papel da redução de sulfato em processos de descoloração (CERVANTES *et al.*, 2007).

3.2.1 Determinação da Toxicidade Anaeróbia

A degradabilidade anaeróbia e a toxicidade inerente de um efluente devem ser avaliadas antes do carregamento no digestor, a fim de evitar falhas. Técnicas de bioensaio para medir a degradabilidade, bem como a presença de substâncias inibitórias, podem resolver

problemas de tratamento anaeróbio (DLAMINI, 2009). Os bioensaios são relativamente simples e podem ser realizados sem a necessidade de equipamentos sofisticados. Podem ser utilizados para determinar, tanto a biodegradabilidade de um substrato, com testes de Potencial Bioquímico de Metano (*Biochemical Methane Potential - BMP*), quanto para avaliar o potencial tóxico de um determinado contaminante, através de Ensaio de Toxicidade Anaeróbia (*Anaerobic Toxicity Assay - ATA*) (OWEN *et al.*, 1979). O Potencial Bioquímico de Metano é uma medida da biodegradabilidade do substrato e é determinado monitorando-se a produção cumulativa de metano a partir da qual é incubada anaerobiamente num meio quimicamente definido. Os Ensaio de Toxicidade Anaeróbia medem o efeito adverso de um composto sobre microrganismos predominantemente metanogênicos (DLAMINI, 2009; OWEN *et al.*, 1979). Estes dois ensaios são realizados sob o mesmo conjunto experimental. Com diferenças conceituais, são alterados apenas os compostos que são utilizados nos testes. Além destes, podem ser feitos ensaios objetivando a determinação da produção de metano por lodos anaeróbio, que são os testes de Atividade Metanogênica Específica (*Specific Methanogenic Activity - SMA*).

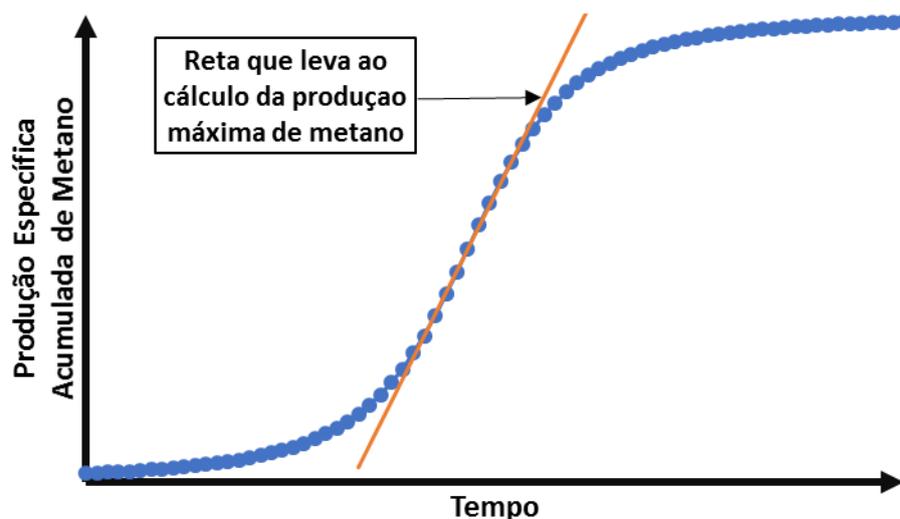
A Atividade Metanogênica Específica - AME pode ser definida como sendo a máxima capacidade de produção de metano por um grupo de microrganismos anaeróbios, realizadas em condições controladas que permitam a máxima atividade bioquímica de conversão de substrato orgânico a metano (CHERNICHARO, 2007b).

A AME permite a obtenção da máxima capacidade de remoção de DQO da fase líquida, tornando possível estimar a carga orgânica máxima suportada por um reator, permite, também determinar a concentração mínima de biomassa requerida em um reator para garantir a redução da carga orgânica aplicada (AQUINO *et al.*, 2007). Além disso, o teste de AME é utilizado para: - monitoramento da qualidade do lodo em reatores anaeróbios; e avaliação do comportamento da biomassa contaminada.

Existem diferentes protocolos para determinação da AME, variando: a concentração de inóculo, tipo e concentração do substrato, micronutrientes, tempo de incubação, etc. A ausência de um método padrão dificulta a repetição e comparação de resultados obtidos em diferentes estudos e limita a aplicação e difusão da metodologia. (AQUINO *et al.*, 2007; CHERNICHARO, 2007b)

A partir da relação entre Produção Específica Acumulada de Metano versus Tempo, pode-se estimar a velocidade máxima de produção de metano (Figura 9).

Figura 9 – Relação entre Produção Acumulada de Metano e Tempo de análise.



Fonte: O Autor.

Deste modo, uma forma útil de avaliar o potencial tóxico, de um determinado efluente, é a determinação da AME juntamente com a realização de Ensaio de Toxicidade Anaeróbia, verificando o quanto este efluente altera a atividade metanogênica.

3.3 DEGRADAÇÃO DE CORANTES

3.3.1 Condições Anaeróbias

A metanogênese a partir de compostos orgânicos complexos requer a participação coordenada de vários grupos tróficos de bactérias, incluindo as bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas. A descoloração dos corantes sob estas condições requer uma fonte orgânica de carbono (energia). Substratos simples, como a glicose, amido, acetato, etanol e outros mais complexos, tais como o soro de leite e a tapioca, têm sido usados para a remoção de cor em condições anaeróbias (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). Apesar da descoloração obtida após a quebra da ligação azo, em um posterior contato com oxigênio, mesmo em baixas concentrações, pode ocorrer a auto oxidação das aminas aromáticas geradas, e possível formação de biopolímeros (LIN'KOVA *et al.*, 2011; NÖRTEMANN *et al.*, 1986; VAN DER ZEE, 2002). Os compostos resultantes destes processos podem levar ao escurecimento do efluente. Este processo ocorre na maioria das vezes com aminas aromáticas substituídas em posição *ORTO* (NÖRTEMANN *et al.*, 1986; VAN DER ZEE, 2002).

3.3.2 Condições Aeróbias

Vários grupos de bactérias que podem descolorir aerobiamente azocorantes foram isolados nos últimos anos. Muitos destes necessitam de fontes de carbono orgânico, uma vez que não podem utilizar o corante como o substrato de crescimento. Existem poucas bactérias capazes de crescer em compostos azóicos como única fonte de carbono. Estas bactérias quebram a dupla ligação $N=N$, reduzindo o composto à aminas que são utilizadas como fontes de carbono e energia para o seu crescimento. Tais organismos são específicos para cada substrato (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007).

3.3.3 Mecanismo da Redução de Azocorantes

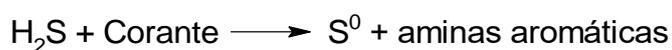
A primeira etapa na degradação bacteriana de azocorantes, em condições anaeróbias, é a redução da ligação $N=N$. Esta redução pode envolver diferentes mecanismos, tais como: enzimáticos, mediadores redox de baixo peso molecular, redução química por redutores biogênicos como o sulfeto, ou uma combinação destes. A localização das reações pode ser no meio intra ou extracelular. (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007) Alguns dos mecanismos envolvidos são mostrados a seguir:



Equação 1 – Mecanismo enzimático direto (DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE_{ox} – doador de elétrons na forma oxidada).



Equação 2 - Mecanismo biológico indireto (DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE_{ox} – doador de elétrons na forma oxidada; MR – mediador redox na forma reduzida; MR_{ox} – mediador redox na forma oxidada).



Equação 3 - Mecanismo químico direto

Após a descoloração (obtida através da quebra da ligação $-N=N-$), são produzidas aminas aromáticas muito estáveis que são mais facilmente mineralizadas em condições aeróbias.

3.3.4 Doadores de elétrons

Os azocorantes e outros componentes orgânicos de águas residuais da indústria têxtil são pobres em elétrons, não sendo, deste modo, substratos suficientes para o crescimento das bactérias anaeróbias, e conseqüentemente para a completa descoloração dos efluentes. Deste modo, é necessário dispor de um substrato externo (doador de elétrons) para melhorar o desempenho de descoloração (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). Dentre estes doadores de elétrons podemos citar compostos de carbono, tais como o etanol, amido e sacarose, bastante utilizados.

3.3.5 Mediadores Redox

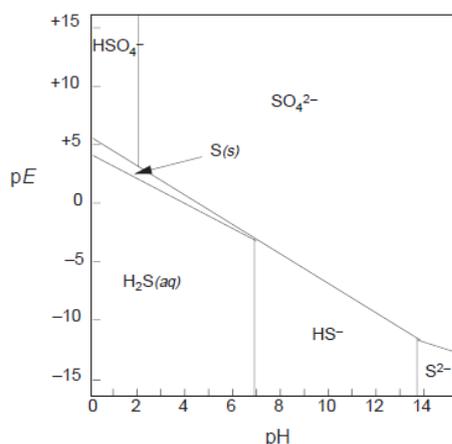
A transferência de equivalentes de redução (compostos reduzidos que funcionam como meio de transferência de elétrons) de um doador de elétrons primário (co-substrato) para um receptor final de elétrons (azocorante) geralmente é uma etapa limitante no processo de redução anaeróbia do azocorante. Observou-se que a atividade de descoloração de azocorantes está diretamente relacionada com a densidade eletrônica na região da ligação $N=N$, e que a redução da densidade eletrônica neste sítio molecular pode aumentar a taxa de remoção de cor. A adição de mediadores redox acelera a transferência de equivalentes de redução para o receptor final de elétrons (azocorante), e também minimiza o impedimento estérico da molécula do corante. Os mediadores redox são compostos que intermediam a transferência dos elétrons, tornando-a mais favorável. Uma concentração muito pequena do mediador redox é suficiente para este tipo de transferência de elétrons e seu desempenho está relacionado com o seu potencial de redução (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007).

3.3.6 Efeito dos Íons Sulfato e Sulfeto

Íons sulfeto livres (S^{2-}) existem em solução aquosa, geralmente nas formas H_2S e HS^- , e em menor quantidade na forma de S^{2-} . O HS^- é uma base de Lewis, enquanto o H_2S atua como um ácido ou uma base de Lewis (LOHMAYER, 2015; RICKARD; LUTHER, 2007). A

Figura 10 ilustra como comportam-se estes íons com variações do pH e do potencial de oxirredução.

Figura 10 – Diagrama de pH versus pE, para formas de enxofre estáveis em solução aquosa (25 °C, pressão total de 1 bar, $\Sigma[S]=10^{-3}$).



Fonte: Lower (1996).

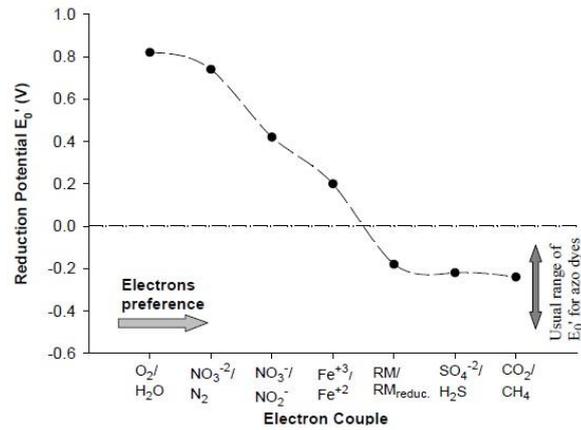
Em ambientes aquáticos, de pH próximo de 7 e em condições redutoras, as espécies predominantes são as mais protonadas (H_2S e HS^-). Para potenciais de oxirredução maiores a espécie mais oxidada SO_4^{2-} predomina. O íon sulfato pode tornar-se o acceptor primário de elétrons em águas e sedimentos em que há falta de oxigênio, através da sua reação com a matéria orgânica. O odor de H_2S é, por exemplo, mais comum em ambientes permanentemente molhados (LOWER, 1996). A redução de corantes azo em ambientes anaeróbios, deve ser considerada como uma combinação de processos bióticos e abióticos.

Águas residuais contendo corantes como, por exemplo, do processamento têxtil, contém concentrações de moderadas a elevadas de sulfato. O sulfeto, por sua vez, é um composto relevante, pois poderá ser gerado por bactérias redutoras de sulfato durante o tratamento destes efluentes em reatores anaeróbios. Além disso os íons sulfeto podem apresentar toxicidade aos microrganismos. Têm-se sugerido que a redução anaeróbia de corantes azo é simplesmente realizada através da uma reação entre o corante e os íons sulfeto gerados pelas bactérias redutoras de sulfato (CERVANTES *et al.*, 2007; VAN DER ZEE, 2002). O papel deste composto de enxofre é, portanto, muito importante.

Por outro lado, a natureza dos corantes azo a serem reduzidos pode influenciar de forma negativa para sua redução. O íon sulfato pode competir pelos elétrons com o corante, dificultando a sua remoção. A maior parte dos corantes azo possuem potencial de redução na

mesma faixa que o íon sulfato, como pode ser verificado na Figura 11. O potencial de redução dos íons SO_4^{2-} é de aproximadamente $-0,2$ V, e a faixa usual de redução para os corantes azo é entre $-0,5$ e $-0,1$ V.

Figura 11 – Ordem de atração dos elétrons para algumas espécies que podem estar presentes no sistema de tratamento de corantes azo.



Fonte: Santos (2005)

4 HIPÓTESES

4.1 ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS (ETAPA 1)

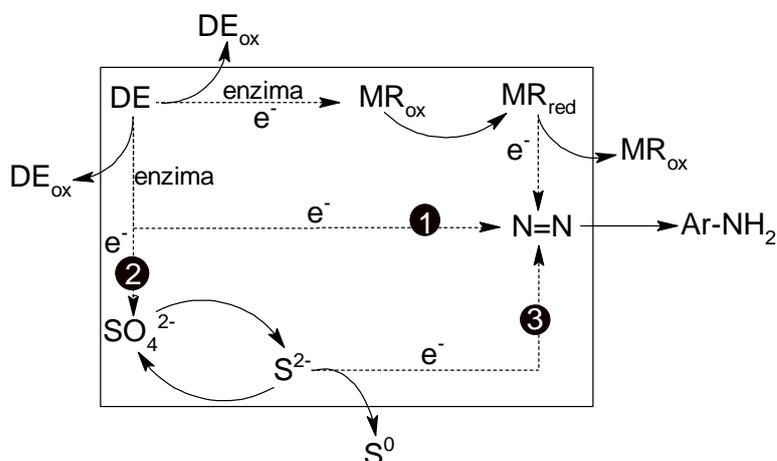
No delineamento desta etapa do trabalho foram consideradas as seguintes hipóteses: a atividade metanogênica está diretamente relacionada à concentração do corante; cada corante possui uma concentração mínima inibitória para a atividade metanogênica; e a capacidade de inibição de cada corante está relacionada aos subprodutos que cada um produz após serem degradados anaerobiamente;

4.2 EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DO CORANTE *DIRECT BLACK 22* (ETAPA 2)

Na segunda etapa deste trabalho foi verificada a influência dos íons sulfato e sulfeto na degradação do corante azo *DB22*. No delineamento desta etapa do trabalho, foram consideradas as hipóteses mostradas a seguir.

Considerou-se que a presença dos íons sulfato e sulfeto altera os mecanismos de degradação do corante e o percurso dos elétrons que irão reduzir o corante, como mostrado na Figura 12. Os elétrons, do doador de elétrons (DE), podem seguir diferentes caminhos antes de reduzirem as ligações azo

Figura 12 – Percurso dos elétrons da matéria orgânica e/ou íons sulfeto até as ligações azo. Na (1) ausência dos íons sulfato e sulfeto, (2) presença do íon sulfato e, (3) presença do íon sulfeto. Com: DE – doador de elétrons na forma reduzida; DE_{ox} – doador de elétrons na forma oxidada; MR_{red} – mediador redox na forma reduzida; e MR_{ox} – mediador redox na forma oxidada.



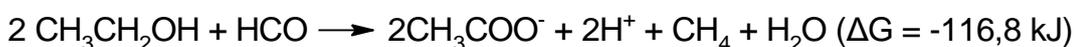
Fonte: O Autor.

Cada percurso, seguido pelos elétrons, irá gerar uma eficiência de remoção diferente. Na ausência dos íons sulfato e sulfeto (caminho 1, Figura 12), a eficiência de degradação do corante *DB22* segue a estequiometria mostrada na Equação 4. Os elétrons são transferidos para o corante por ação de enzimas azoredutases.

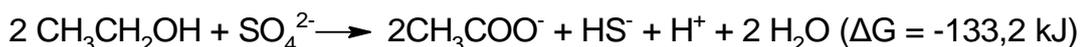


Equação 4 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na ausência de íons sulfato e sulfeto.

Na presença de íons sulfato (caminho 2, Figura 12), a eficiência de degradação do corante *DB22*, segue a estequiometria mostrada na Equação 7 e/ou Equação 8. Os íons sulfato, por ter redução termodinamicamente mais favorável que os corantes (conforme Equação 5 e Equação 6), receberão os elétrons e produzirão íons sulfeto. Deste modo, por ser mais favorável que a metanogênese, o processo de sulfetogênese poderá inibi-la, interferindo na remoção de cor e DQO.

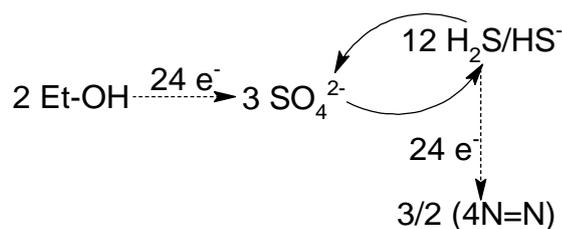


Equação 5 – Produção de metano a partir do metanol (SEITZ et al., 1990).

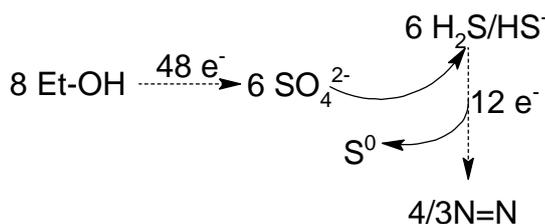


Equação 6 – Produção de íons sulfeto a partir do metanol e íons sulfato (SEITZ et al., 1990).

Os íons sulfeto biogênicos, dependendo do ambiente químico, poderão oxidar-se reduzindo o corante e retornando à sulfato (Equação 7) ou convertendo-se à enxofre elementar (Equação 8).

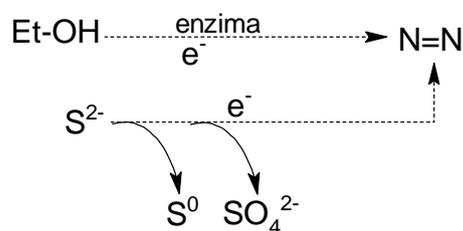


Equação 7 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfato (com redução e oxidação do sulfato).



Equação 8 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfato (com redução dos íons sulfato e oxidação dos íons sulfeto gerados).

Caso exista, além dos íons sulfeto biogênicos, uma fonte de carbono haverá uma coparticipação destas duas espécies na degradação do corante *DB22* (Equação 9).

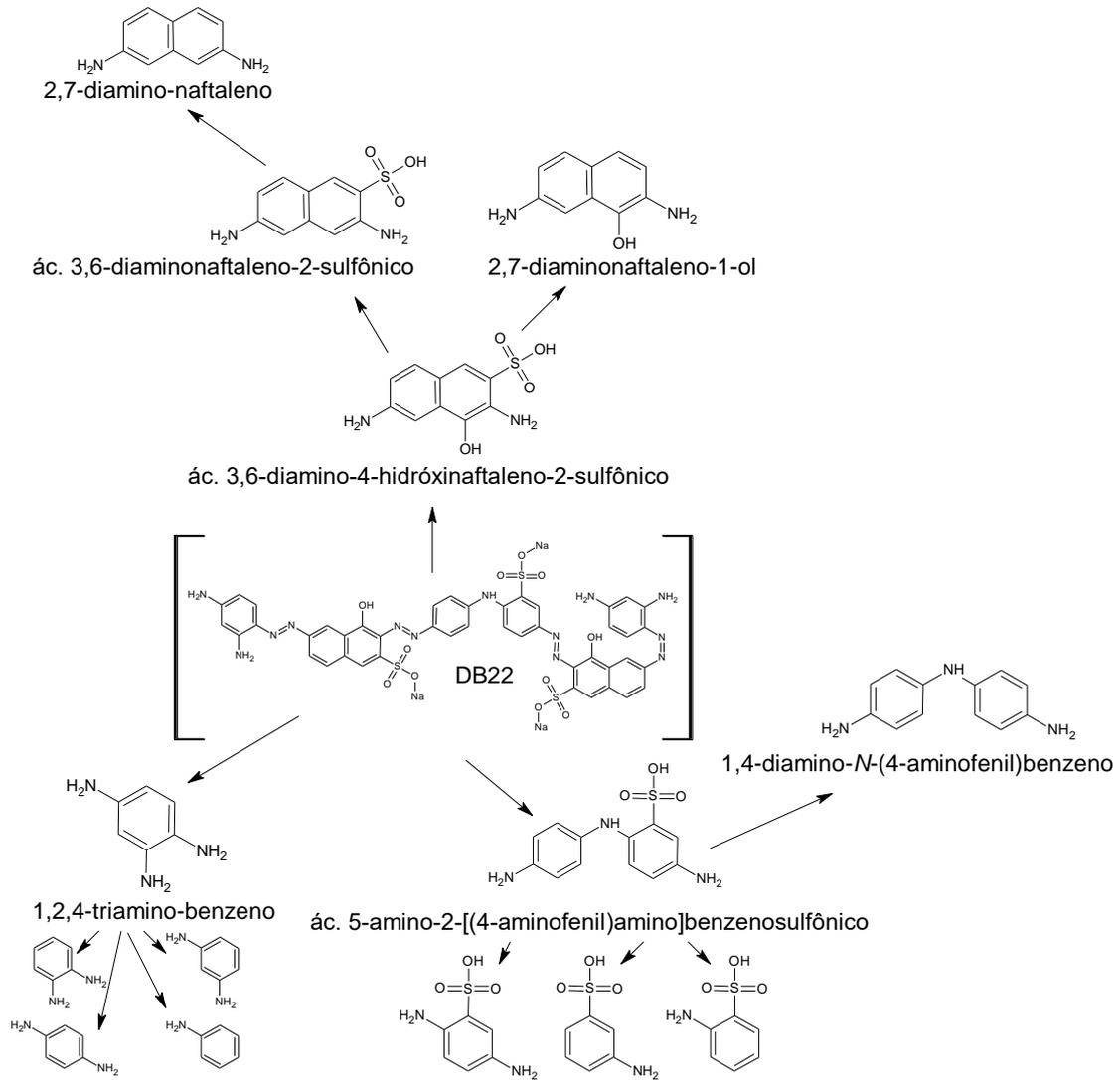


Equação 9 – Estequiometria teórica para remoção das 4 ligações azo do corante Direct Black 22, na presença de íons sulfeto e matéria orgânica.

Além destes possíveis caminhos, poderá haver redução química direta do corante. A adição de íons sulfeto aos sistemas poderá gerar redução do corante sem participação biológica (caminho 3, Figura 12).

Considerou-se, também, que a degradação do corante *DB22* gera aminas aromáticas tóxicas ao processo biológico, como mostrado na (Figura 13).

Figura 13 – Algumas potenciais aminas aromáticas, geradas pela degradação do corante azo Direct Black 22.



Fonte: O Autor.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi realizada em duas etapas: a etapa inicial consistiu na avaliação do potencial inibitório de corantes têxteis sobre a atividade metanogênica específica (AME) e foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) do Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco (CAA/UFPE). Na segunda etapa foram investigados os efeitos dos íons sulfato e sulfeto na degradação biológica de corante *Direct Black 22*; esta etapa foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da UFPE.

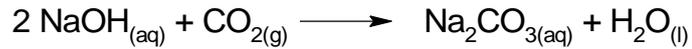
5.1 ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS

Nesta etapa foram realizados testes de toxicidade sobre a atividade metanogênica específica (AME) para corantes azo e antraquinônicos, através da análise de inibição. Os corantes foram estudados em diferentes concentrações. Todos os testes foram realizados em triplicata.

5.1.1 Delineamento do Estudo

5.1.1.1 Configuração dos Sistemas de AME

Na realização dos testes de AME, foram utilizados frascos reacionais preenchidos até 80% do seu volume total, aos quais adicionou-se: solução de nutrientes (meio basal), solução de substrato, alcalinidade, lodo de inóculo e corantes azo ou antraquinônicos. Além destes, foi realizado um teste “branco” com as mesmas características dos demais, porém sem adição de corante. Para determinar a produção de metano produzido nestes frascos reacionais, foi utilizado o método de medição indireta, que consiste na medição do volume de líquido que é deslocado pela pressão do biogás produzido. Neste método um segundo frasco, cheio de líquido, recebe o biogás produzido no frasco reator (através de mangueiras de PVC), o biogás ocupa o lugar do líquido e o desloca para um terceiro frasco de medição. Neste sistema, o líquido utilizado para o deslocamento foi uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$, 3% m/v). Esta solução permite a absorção do dióxido de carbono (CO_2) (conforme Equação 10), de forma que o volume deslocado corresponda ao volume de metano (CH_4) produzido.

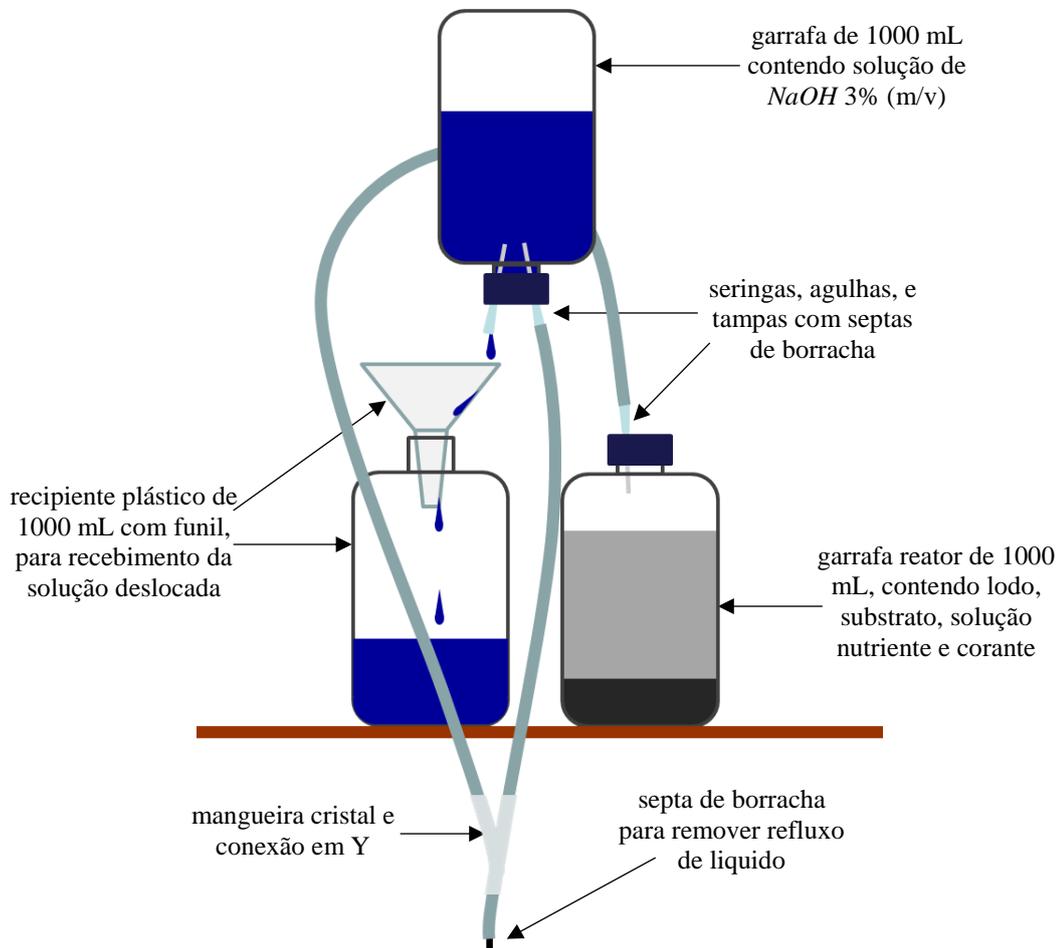


Equação 10 – Reação de absorção do CO₂ em solução de hidróxido de sódio.

À solução de hidróxido de sódio, foi adicionado o indicador Azul de Bromotimol para visualização qualitativa de alteração do pH. Os reatores permaneceram em uma sala com uma temperatura média de 30 °C.

Os sistemas foram montados seguindo a configuração mostrada na Figura 14.

Figura 14 – Aparato utilizado para realização dos testes de AME.



Fonte: O Autor.

5.1.1.2 Lodo de Inóculo

O lodo utilizado nos ensaios foi proveniente de reator UASB utilizado para tratamento de efluente de uma cervejaria. O lodo foi elutriado para determinação de sólidos e inoculação. A elutriação consiste no tratamento (lavagem) do lodo, no qual certos materiais e substâncias são retirados por decantações sucessivas com água. Além disso, o lodo foi aclimatado por 24 horas, antes da inoculação. Durante o processo de aclimação o lodo permaneceu nas condições de temperatura ambiente. A concentração final nos frascos foi de 3 g SSV·L⁻¹.

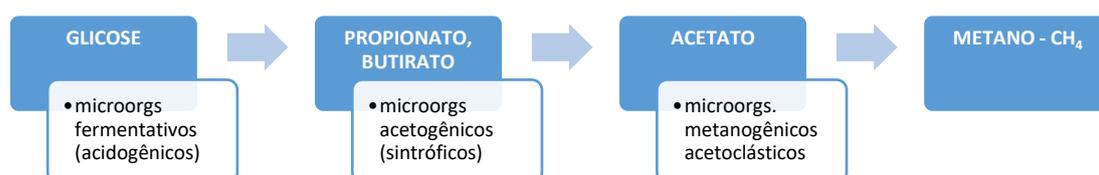
5.1.1.3 Efluente Sintético

Para realização dos ensaios, foi utilizado efluente sintético composto por soluções de: substrato, necessária para o provimento de elétrons no sistema; nutrientes, para o desenvolvimento dos microrganismos; e corante, utilizado como inibidor nos ensaios.

5.1.1.3.1 Solução Estoque de Substrato

Para determinar a atividade metanogênica específica do lodo, levando em consideração a produção de metano por microrganismos metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos, bem como a capacidade sintrófica do sistema (Figura 15), os testes foram realizados com uma mistura de ácidos graxos voláteis (AGVs), que geralmente é constituída por acetato, propionato e butirato na proporção de 1:1:1 g·L⁻¹ (AQUINO *et al.*, 2007). Para obtenção dessa proporção nos frascos reatores, foi utilizada uma solução estoque com 100 g·L⁻¹ de cada um destes ácidos. Esta solução estoque apresenta uma concentração teórica de DQO de aproximadamente de 440 g O₂·L⁻¹, conforme a Tabela 2.

Figura 15 - Sequência de transformações e tipos de microrganismos envolvidos na atividade metanogênica.



Fonte: O Autor.

Tabela 2 - Composição da solução substrato AGV.

Ácidos	g·L ⁻¹	DQO em g O ₂ ·L ⁻¹
Acético (C ₂)	100	106,7
Propiônico (C ₃)	100	151,3
Butírico (C ₄)	100	181,8
C ₂ C ₃ C ₄	300	439,8

5.1.1.3.2 Solução Estoque de Nutrientes

Soluções estoque de micro e macronutrientes foram preparadas como com base na literatura (FIELD; LETTINGA; GEURTS, 1987; FLORENCIO, 1994; FLORENCIO *et al.*, 1993), e possuíam a seguinte composição: macronutrientes (g·L⁻¹) – *NH₄Cl* (0,280), *K₂HPO₄* (0,252), *MgSO₄·7H₂O* (0,100), *CaCl₂* (0,007), *NaHCO₃* (0,400) e, extrato de leveduras (0,100); micronutrientes (g·L⁻¹) – *FeCl₂·4H₂O* (2,000), *ZnCl₂* (0,050), *MnCl₂·4H₂O* (0,500), *NiCl₂·6H₂O* (0,142), *NaSeO₃·5H₂O* (0,164), *H₃BO₃* (0,050), *CuCl₂·2H₂O* (0,038), *CoCl₂·6H₂O* (2,000), *AlCl₃·6H₂O* (0,090), *(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O* (0,050), EDTA (1,000). Objetivando facilitar a dissolução dos componentes da solução, adicionou-se 1 mL de solução de *HCl* 36% para cada 1 L de solução de micronutrientes. No momento da utilização destas soluções, 1 mL da solução de micronutrientes foi adicionado para cada litro de solução de macronutrientes. Devido à instabilidade das soluções de nutrientes, estas foram preparadas no mesmo dia da montagem dos reatores.

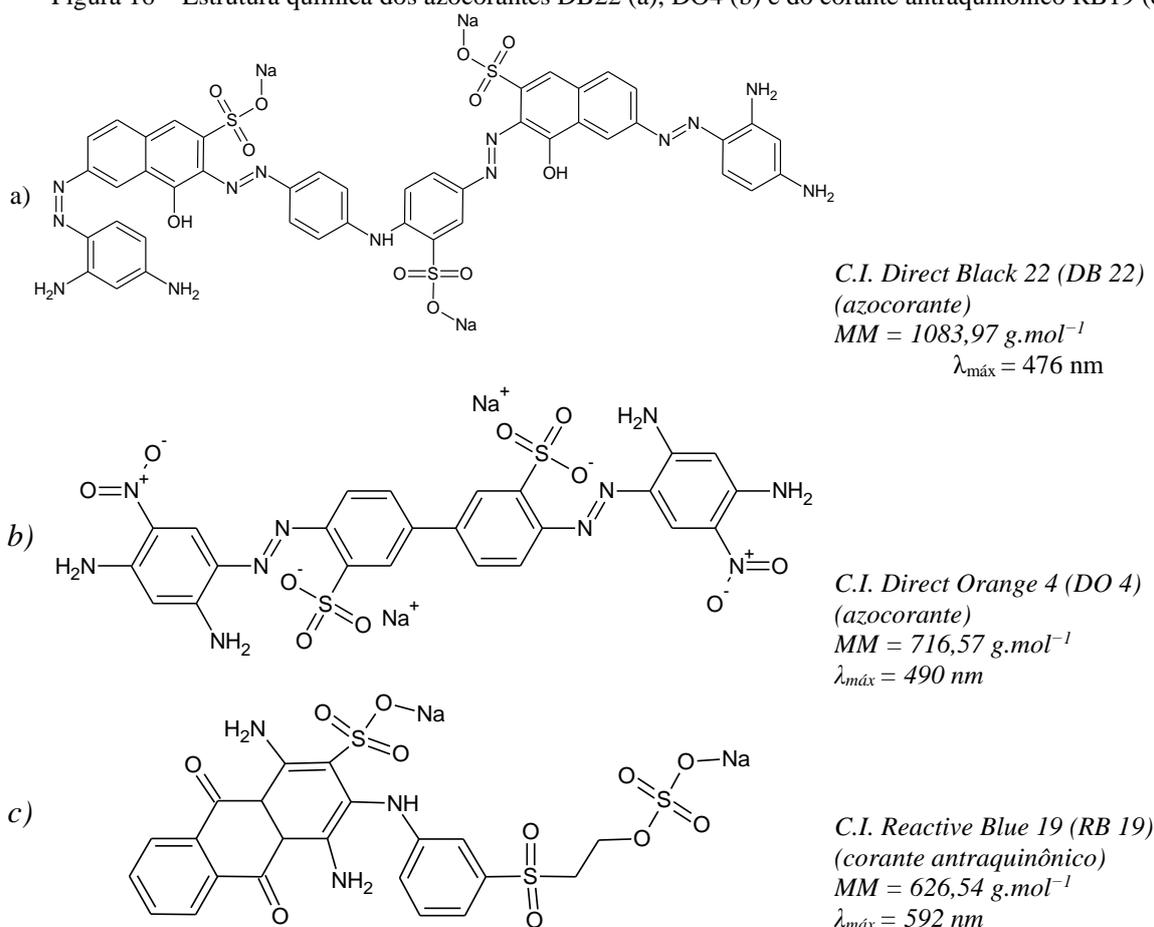
5.1.1.3.3 Alcalinidade

O termo alcalinidade a bicarbonato é usado para definir a capacidade total de aceitação de prótons do subsistema do ácido carbônico em meio aquoso (LAHAV; MORGAN, 2004). Após a mistura com os demais componentes nos frascos, adicionou-se 1 g *NaHCO₃* por g O₂ da DQO do substrato, além do *NaHCO₃* já adicionado na solução de nutrientes. Este sal fornece os íons necessários para que o sistema resista à diminuição do pH provocada pela produção de ácidos no meio.

5.1.1.3.4 Solução de Corantes

Neste estudo foram utilizados dois corantes azo e um antraquinônico. Os corantes comerciais *Direct Black 22 (DB22)*, *Direct Orange 4 (DO4)* e o *Reactive Blue 19 (RB19)*, respectivamente. As estruturas destes compostos são mostradas a seguir (Figura 16).

Figura 16 – Estrutura química dos azocorantes DB22 (a), DO4 (b) e do corante antraquinônico RB19 (c).



Fonte: O Autor.

Os corantes foram utilizados após processo de solubilização e em 5 concentrações pré-determinadas de acordo com a coloração de um efluente real de lavanderia, em mg *Pt-Co*. A solubilização consistiu no aumento do pH da solução para 11 com *NaOH* (20%, m/v), seguido por 1 hora de aquecimento a 80 °C, e finalmente (após resfriamento) na diminuição do pH para 7 com *HCl* (2 mol·L⁻¹). Este procedimento visou simular as estruturas hidrolisadas dos corantes encontrados nos efluentes da indústria têxtil (DOS SANTOS *et al.*, 2005; YOO; LIBRA; WIESMANN, 2000).

Estes corantes pertencem a distintos grupos em relação às suas funcionalidades e apresentam propriedades físicas e químicas totalmente diferentes, mas todos eles têm sido amplamente utilizados na indústria têxtil (MICHNIEWICZ *et al.*, 2008). A análise de corantes azo e antraquinônico, teve como objetivo avaliar o quanto estes grupos influenciam o processo de remoção de cor.

5.1.1.4 Detalhes Experimentais

Os testes de toxicidade anaeróbia, inicialmente, foram feitos apenas para o azocorante *Direct Black 22*. Neste teste inicial, foram utilizados frascos reacionais com um volume total de 1 L, e volume útil de 0,8 L (20% de *headspace*). A cada um dos reatores adicionou-se: 7,3 mL da solução estoque de substrato, correspondendo a uma concentração final de DQO de $4 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$; 160 mL da solução de macronutrientes com $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de micronutrientes (20% do volume útil do frasco); lodo de inóculo com concentração final de $3 \text{ g SSV} \cdot \text{L}^{-1}$; o corante *DB22* em 5 concentrações pré-determinadas ($C1 = 0,03$; $C2 = 0,06$; $C3 = 0,09$; $C4 = 0,12$ e $C5 = 0,24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Os valores das concentrações foram determinados verificando-se a concentração de corante cuja cor (em mg de Pt-Co) correspondia à coloração do efluente real de uma lavanderia localizada na cidade de Caruaru-PE (no caso $C3 = 0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Após a mistura com os demais componentes nos frascos, aos meios adicionou-se $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 para gerar alcalinidade nos sistemas. Em seguida, foram ligados ao sistema de medição (Figura 17) e a massa de hidróxido deslocada foi pesada diariamente.

Figura 17 – Fotografia dos reatores montados, em funcionamento.



Fonte: O Autor.

Após os testes iniciais, o corante *DB22* foi testado novamente em concentrações 10 vezes maiores ($C1 = 0,3$; $C2 = 0,6$; $C3 = 0,9$; $C4 = 1,2$ e $C5 = 2,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), e os corantes *DO4*

e *RB19* nas concentrações: C1 = 0,5; C2 = 1; C3 = 2; C4 = 3 e C5 = 4 mmol·L⁻¹. Além disso, visando reduzir o tempo total de estudo, os testes foram realizados com as seguintes alterações: foram utilizados frascos reacionais com volume total de 0,1 L, e volume de trabalho de 0,08 L (20% de *headspace*) (Figura 18); concentração de substrato em termos de DQO em 2 g O₂·L⁻¹ (0,36 mL da solução de estoque de substrato em cada frasco); 16 mL da solução de nutrientes (20% do volume útil do frasco), com micronutrientes em uma concentração de 1mL para cada litro de macronutriente, e aos meios adicionou-se 2 g NaHCO₃·L⁻¹ para gerar alcalinidade. A concentração do inóculo permaneceu em 3 g SSV·L⁻¹.

Figura 18 – Frasco reacional utilizado na segunda etapa do experimento (V_{útil} = 80 mL).



Fonte: O Autor.

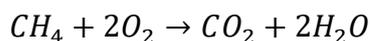
5.1.1.5 Análises

Neste estudo, foram realizadas análises no início e no fim de cada teste. Os parâmetros foram verificados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), foram: DQO bruta e filtrada (5220D), utilizando um espectrofotômetro *Spectroquant Pharo300 - Merck*; cor aparente e verdadeira (mg Pt-Co) (2120B), utilizando um colorímetro portátil *DR/890 - Hach*; alcalinidade total e parcial (2320B); turbidez (2130B), utilizando um turbidímetro *AQUAfast AQ3010 - Orion*. Além destas análises, verificou-se, também, o pH e, durante o período de reação, eram feitas medições diárias do volume da solução de hidróxido de sódio que era deslocada.

Para determinação da cor em mg Pt-Co, inicialmente, foi feita uma análise do espectro de absorção e a construção de curvas de calibração para quantificação dos corantes (em $\lambda_{\text{máx}}$ e com $M < 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a fim de evitar os desvios da Lei de Beer (SKOOG *et al.*, 2010)).

5.1.1.6 Cálculo da AME

A produção teórica de metano foi calculada levando em consideração as condições ambientais de temperatura e pressão locais. Sabe-se que para combustão de cada 1 mol de CH_4 são consumidos 2 mols de O_2 (Equação 11).



Equação 11 – Oxidação de 1 mol de metano.

Utilizando a equação de *Clapeyron* (Equação 12) para os gases ideais pode-se verificar qual volume de metano (em 1 mol) corresponderá aos 2 mols de O_2 (DQO de 64 g de O_2).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Equação 12 – Equação de Clapeyron para os gases ideais.

Onde:

P = pressão em atmosferas (atm)

V = volume em litros (L)

n = número de mols

R = constante geral dos gases (0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

T = temperatura em Kelvin

Considerando as condições normais de temperatura (273,15 K) e pressão (1 atm), 22,4 L de CH_4 correspondem a uma DQO de 64 g de O_2 (0,35 L de CH_4 /g de O_2). Generalizando pode-se encontrar a carga orgânica digerida nas condições de temperatura e pressão em que o teste foi realizado.

$$\frac{V_{CH_4}}{64gDQO} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P \cdot 64} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot T}{P \cdot 64} = \left(\frac{0,082}{64} \cdot \frac{T}{P} \right) L_{CH_4}/gDQO$$

$$gDQO_{CH_4} = V_{CH_4} \cdot \left(\frac{64}{0,082} \cdot \frac{P}{T} \right)$$

Equação 13 – Cálculo da carga orgânica digerida para cada 1 mol de metano, levando-se em conta as condições de temperatura e pressão ambientes, os testes foram realizados a uma temperatura média de 30 °C e pressão atmosférica média de 1 atm. Por motivos de simplificação o termo DQO em g de O_2 , foi substituído por gDQO.

Considerando a $AME_{MÁX}$ obtida dada pela carga máxima de DQO removida por massa de Sólidos Totais Voláteis adicionados no sistema por dia, tem-se:

$$AME_{MÁX} = \frac{gDQO_{CH_4}}{gSTV \cdot dia} = \left(\frac{V_{CH_4máximo}}{m_{STV} \cdot t} \right) \cdot \left(\frac{64}{0,082} \cdot \frac{P}{T} \right)$$

Equação 14 – Cálculo da $AME_{MÁX}$ considerando as condições de temperatura e pressão em que o teste foi realizado. Por motivos de simplificação o termo DQO, em g de O_2 , foi substituído por gDQO.

Deve-se considerar que a $AME_{MÁX}$ deverá ser calculada com a maior produção diária de metano após o consumo de pelo menos 50% da carga orgânica (AQUINO *et al.*, 2007), deste modo para:

- Ensaio com DQO de 4 g $O_2 \cdot L^{-1}$ e $V_{útil} = 0,8$ L

DQO total de 3,2 g O_2 , pela Equação 13 encontramos que 50% desta carga orgânica equivalem a 820 mL de CH_4 produzido.

- Ensaio com DQO de 2 g $O_2 \cdot L^{-1}$ e $V_{útil} = 0,08$ L

DQO total de 0,16 g O_2 , pela Equação 13 encontramos que 50% desta carga orgânica equivalem a 41 mL de CH_4 produzido.

5.1.1.6.1 Determinação da Maior Produção Diária de Metano

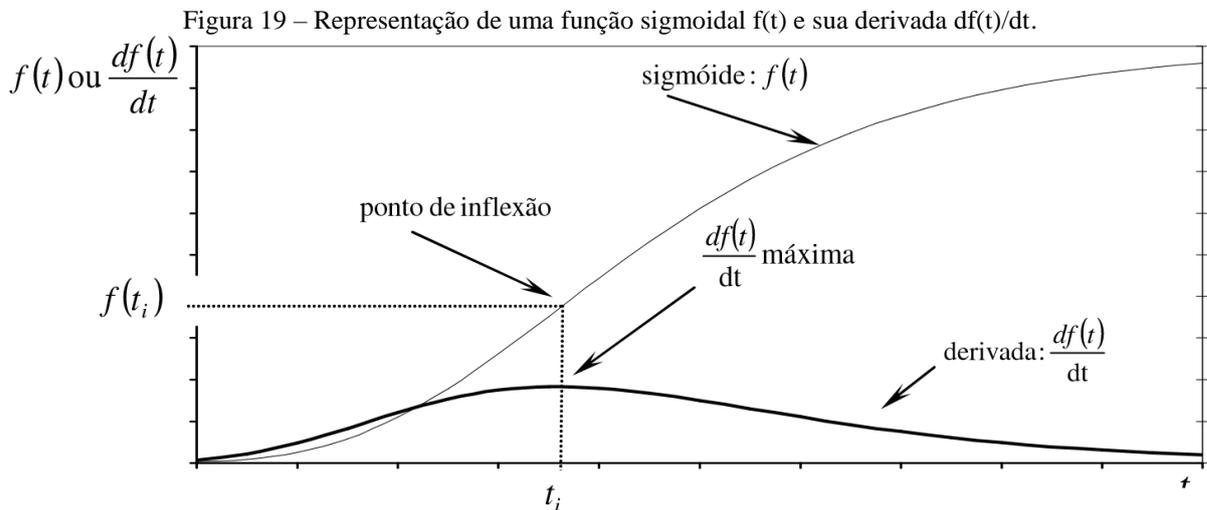
Para determinar a AME máxima, é necessário encontrar a maior produção diária de metano. Os dados brutos obtidos diretamente dos testes não permitem obter, de forma direta e com precisão, a reta que tangencia o ponto de maior produção diária de metano (Figura 9). Uma forma útil de obter esta informação é a utilização de equações de ajuste não linear que, após derivadas, resultam em novas curvas que apresentam como pontos de máximo os valores de produção máxima diária de metano. Nesta etapa da pesquisa, foram utilizados os modelos de regressão não-linear sigmoidal (forma de S) e exponencial, para descrever as produções cumulativas de metano e avaliar a Toxicidade Anaeróbia. As funções sigmoidais descrevem adequadamente produções cumulativas de metano, como mostrado em um estudo anterior (FLORENTINO; BISCARO; PASSOS, 2010). A função sigmoide é crescente em todo intervalo de tempo e não possui pontos máximos e mínimos, porém apresenta um ponto de inflexão no qual é máxima a variação da variável dependente. Este ponto de inflexão pode ser obtido após a derivação da equação de ajuste. Deste modo, um ajuste sigmoidal é útil para

obtenção de taxas máximas de produção de metano, através do cálculo de sua derivada primeira (Figura 19). A função sigmoideal utilizada neste trabalho foi a função Logística (Equação 15), por ter apresentado melhor correlação com os dados obtidos.

$$Y = A2 + \frac{A1 - A2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$$

Equação 15 – Equação sigmoideal logística utilizada para o ajuste dos dados. Na qual: os valores de Y serão os volumes acumulados de metano; x, o tempo; A1, A2 e p, os parâmetros de ajuste.

Nesta equação os valores de A1, A2 e p, são ajustados de forma a obter uma melhor correlação com a curva experimental.



Fonte: Florentino; Biscaro e Passos (2010).

Para os resultados que não apresentaram fase *lag*, utilizou-se o modelo de regressão não-linear exponencial. Este modelo está melhor correlacionado com dados de produção acumulada de metano para inóculos já adaptados. A função exponencial utilizada é representada pela Equação 16.

$$y = a - b \cdot c^x$$

Equação 16 – Equação utilizada para ajuste exponencial dos dados obtidos no segundo teste de AME realizado para o corante DB22. Na qual: y serão os valores acumulados de metano; x o tempo; a, b e c os parâmetros de ajuste.

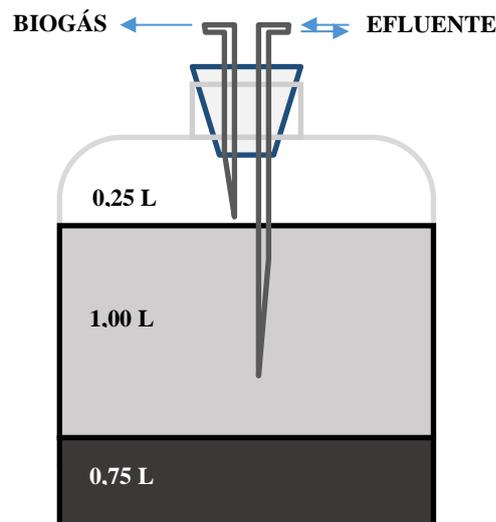
5.2 EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE *DIRECT BLACK 22*

5.2.1 Delineamento Do Estudo

5.2.1.1 Configuração dos Reatores

Para investigar a influência dos íons sulfato e sulfeto na degradação do corante azo *Direct Black 22*, foram utilizados Reatores em Bateladas Sequenciais (RBS), com um volume total de 2 L, e um volume útil de 1,75 L (Figura 20). Os reatores eram alimentados com um volume de troca de 70% do volume útil, em ciclos de 24 horas, que consistiam em: 30 minutos para sedimentação, 15 minutos para esvaziamento, 15 minutos para enchimento e 23 horas para reação. Os reatores possuíam entradas para entrada/saída do afluente/efluente e para entrada/saída de biogás (Figura 20).

Figura 20 – Desenho ilustrativo da configuração utilizada para os reatores RBS



Fonte: O Autor.

As entradas permaneciam fechadas durante o período de reação de forma que não houvesse trocas gasosas com o meio externo. Estes reatores foram colocados em uma Incubadora Shaker (*Anova Instruments - Modelo NI 1713*), sob agitação constante nas 23 horas de reação e sob condições mesofílicas (30 °C) (Figura 21). O processo de esvaziamento e enchimento era realizado por gravidade, conforme mostrado na Figura 22.

Figura 21 – Fotografia dos reatores utilizados nos ensaios.



Fonte: O Autor.

Figura 22 – Fotografia que ilustra o processo de alimentação dos reatores.



Fonte: O Autor.

5.2.1.2 Efluente Sintético

Para simular as condições de operação de uma indústria têxtil, foi utilizado o corante *Direct Black 22* (Figura 16) após processo de solubilização e com uma concentração de $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante impuro. Soluções de nutrientes foram preparadas com base na literatura (FIELD; LETTINGA; GEURTS, 1987; FLORENCIO, 1994; FLORENCIO *et al.*, 1993), e

possuíam a seguinte composição no licor misto: macronutrientes ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) – NH_4Cl (0,280), K_2HPO_4 (0,252), $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,100), CaCl_2 (0,007), NaHCO_3 (0,400), extrato de leveduras (0,100) e 1 mL de uma solução estoque de micronutrientes (solução estoque de micronutrientes ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) – $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,000), ZnCl_2 (0,050), $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,500), $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,142), $\text{NaSeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,164), H_3BO_3 (0,050), $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,038), $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,000), $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,090), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,050), EDTA (1,000). Objetivando facilitar a dissolução dos componentes da solução, adicionou-se 1 mL de solução de HCl 36% para cada 1 L de solução de micronutrientes. Devido à instabilidade das soluções de nutrientes, estas foram preparadas no mesmo dia em que seriam usadas. Além destas soluções no licor misto havia: solução de *Cloreto de Sódio* (NaCl), em uma concentração de $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (esta concentração de NaCl foi determinada para obtenção de uma salinidade próxima de 2 ‰), e solução de *Bicarbonato de Sódio* (NaHCO_3) com uma concentração de $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, para gerar alcalinidade no meio.

Para avaliar os efeitos dos íons sulfato e sulfeto em diferentes condições, inicialmente foram utilizados 3 reatores, nos quais, além das soluções de corante, nutrientes e bicarbonato de sódio, adicionou-se: - *Etanol* ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), como fonte de carbono e elétrons, com uma DQO de $1\text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (Reatores 1, 2 e 3); - solução de *Sulfato de sódio* (Na_2SO_4), em uma concentração de $300\text{ mg SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ (Reator 2); - solução de *Sulfeto de Sódio nonaidratado* ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), em uma concentração de $50\text{ mg S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$ (Reator 3). Após a conclusão desta etapa, o Reator 3 passou a ser alimentado com efluente sem *Etanol*, essa modificação teve como objetivo verificar o comportamento do sistema na ausência de uma fonte externa de carbono. E, nesta nova configuração, este reator foi chamado de Reator 4, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Características do substrato de alimentação dos reatores.

REATOR 1	REATOR 2	REATOR 3	REATOR 4
DB22	DB22	DB22	DB22
nutrientes	nutrientes	nutrientes	nutrientes
NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaHCO ₃
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ OH	-
-	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S·9H ₂ O	Na ₂ S·9H ₂ O

O efluente sintético era preparado diariamente a partir de soluções estoque. A solução de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ era conservada em frasco âmbar, no escuro, e foi preparada em condições de pH básico, necessitando ser padronizada regularmente por causa da variação da concentração de íons sulfeto dissolvidos.

5.2.1.3 Inóculo

O lodo utilizado nos ensaios foi um lodo granular, proveniente de reator UASB utilizado para tratamento de efluente de uma cervejaria. O lodo foi elutriado para determinação de sólidos e inoculação. Neste processo o lodo foi lavado, e certos materiais foram retirados por decantações sucessivas. Além disso, o lodo foi aclimatado por 24 horas, antes da inoculação. Durante o processo de aclimação, o lodo permaneceu a temperatura de 30 °C. Os reatores foram inoculados de forma a obter uma concentração final de 3 gSSV·L⁻¹ no licor misto.

5.2.1.4 Análises e Condições Operacionais

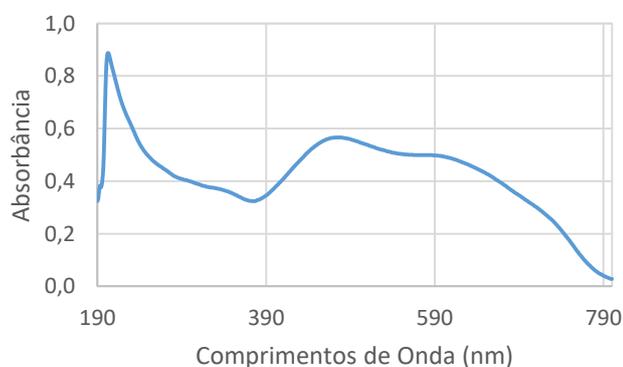
5.2.1.4.1 Parâmetros de Controle

Após iniciada a operação dos reatores, foi realizado o monitoramento periódico dos seguintes parâmetros de controle, para afluente e efluente: pH, 3 vezes por semana (medidor de pH da *MS TECNOPON Instrumentação – Modelo mPA210*); potencial redox (E°) e salinidade, 1 vez por semana (equipamento para análise de multiparâmetros, portátil, da *Hach – Modelo HQ40d*).

5.2.1.4.2 Degradação do Corante e Produção de Aminas Aromáticas

Para avaliar a degradação do corante *Direct Black 22* foram realizadas varreduras no UV-VIS de 190 a 800 nm, 3 vezes por semana, com um espectrofotômetro *Hitachi – Modelo U-2910*. O corante *Direct Black 22*, apresenta máxima absorção em torno de 476 nm, como mostra a Figura 23.

Figura 23 – Espectro de varredura observado para o azocorante Direct Black 22.



Fonte: O Autor.

O espectro de varredura na região do ultravioleta se faz necessária, pois a observação da produção de aminas aromáticas se dá em torno de 260 a 300 nm, sem muitos interferentes (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Para inibir os processos de auto oxidação das aminas, as amostras eram analisadas o mais brevemente possível. Além disso era utilizada uma solução tampão de fosfato com pH 7. A solução tampão possuía a seguinte composição: 8,35 g·L⁻¹ de NaH₂PO₄, 4,77 g·L⁻¹ de Na₂HPO₄ e 0,2 g·L⁻¹ de ácido ascórbico. Após preparada solução tampão, o pH era conferido e corrigido com soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. No momento da coleta, as amostras utilizadas nesta análise eram diluídas, em uma proporção de 1:1, com a solução tampão. Esta diluição foi considerada em todos os cálculos para motivos de correção. Antes de obter os espectros de varreduras, as amostras eram centrifugadas a 3000 rpm, por 15 minutos. A análise de aminas, por ter sido feita utilizando os espectros de varredura UV, é qualitativa. Não há garantias de que os picos observados sejam, realmente produzidos por aminas aromáticas. Apesar disso, os dados da literatura (HAUSER, 2011; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004), reforçam a possibilidade do surgimento de picos produzidos por aminas aromáticas na faixa de absorção do UV.

5.2.1.4.3 Monitoramento

Além das análises já mencionadas, foram feitas, 2 vezes por semana, as seguintes análises, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005): DQO bruta e centrifugada (5220D), utilizando um espectrofotômetro *Hach - Modelo DR/2010*; alcalinidade (2320B); ácidos graxos voláteis (AGVs) (2310B); sulfato (4500SO₄²⁻C); e sulfeto (4500S²⁻F).

Seguiu-se com as análises até quando não houve mais variações significativas nos parâmetros de: absorvância para o corante, concentrações de sulfato e concentrações de sulfeto.

5.2.1.5 Perfil Temporal

Após atingido o estado de equilíbrio estacionário aparente, fez-se um estudo temporal no período de um ciclo de reação (24 horas). Utilizou-se o intervalo de tempo de 1h, nas primeiras 6 horas, e o intervalo de 2h, nas horas seguintes. Foram verificadas as variações dos parâmetros: pH, potencial redox, DQO, absorvância para o *DB22*, concentrações de sulfato e de sulfeto.

5.2.1.6 Degradação Química do Corante *Direct Black 22*

Foi realizado, também, um ensaio de degradação química para o corante *DB22*. Neste ensaio foram utilizadas soluções de corante e de sulfeto de sódio, sem a interferência dos demais componentes presentes nos reatores e em condições abióticas. Nesta análise utilizou-se o espectrofotômetro *Hitachi – Modelo U-2910*, os valores de absorbância a 476 nm eram medidos em intervalos de tempo de 1 a 2 segundos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

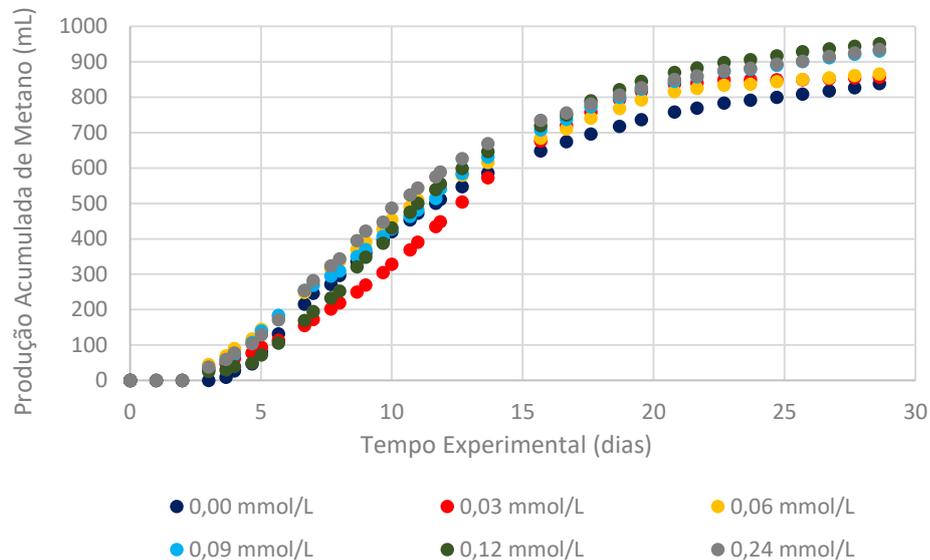
6.1 ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS

6.1.1 Cálculo da AME_{MÁX} e Percentual de Inibição

6.1.1.1 Testes Realizados Com o Corante DB22 – Efeito da Concentração

Com os valores das massas de hidróxido deslocadas dos reatores, convertidas em volumes, pôde-se montar um gráfico de produção acumulada de metano (mL) x tempo (Figura 24). Estes valores foram submetidos a um ajuste utilizando um modelo de regressão não-linear, sigmoidal (forma de S) com uma equação logística (Equação 17), para que, após o cálculo da derivada, pudessem ser obtidos os pontos de maior produção de metano. Os coeficientes de ajuste e valor de r^2 para cada concentração podem ser vistos na Tabela 4 e as curvas ajustadas são mostradas na Figura 25.

Figura 24 – Produção acumulada de metano para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

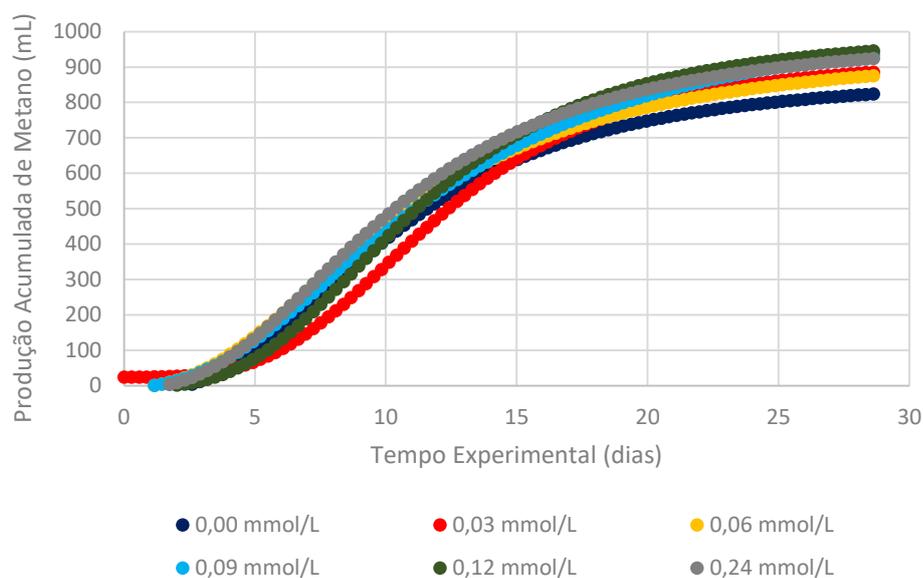
$$V_{CH_4} = A2 + \frac{A1 - A2}{1 + \left(\frac{t}{t_0}\right)^p}$$

Equação 17 – Equação sigmoidal logística utilizada para o ajuste dos dados.

Tabela 4 – Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano.

C (mmol·L ⁻¹)	A1	A2	x ₀	p	r ²
0,00	-18,506	879,333	10,298	2,659	0,99806
0,03	24,355	930,985	12,029	3,395	0,99608
0,06	-4,329	956,553	10,421	2,360	0,99941
0,09	-4,656	1050,925	11,542	2,312	0,99902
0,12	-4,234	999,915	11,149	3,027	0,99945
0,24	-7,885	995,139	10,244	2,501	0,99959

Figura 25 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o primeiro teste realizado com o corante DB22.

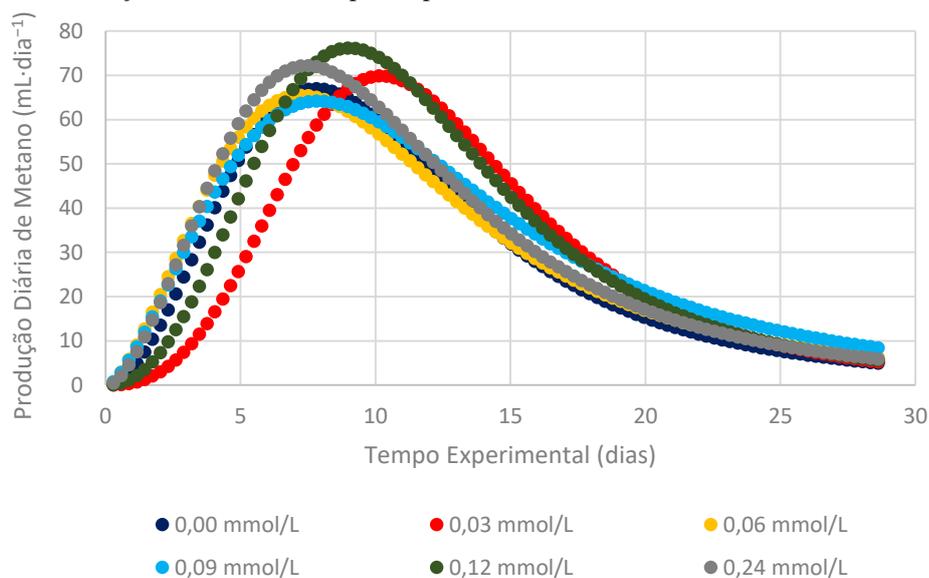


Fonte: O Autor.

Os resultados ilustrados na Figura 25 indicam que as concentrações utilizadas neste teste não foram suficientes para causar toxicidade no meio reacional e as curvas das diversas concentrações praticamente se sobrepõem umas às outras. Os testes mostraram uma fase *lag* de apenas 3 dias, indicando uma rápida adaptação dos microrganismos ao meio.

Para verificar o dia em que a produção de metano foi a maior durante o teste, ou seja, o dia em que a inclinação das curvas foi maior, montou-se um gráfico produção diária de metano ao longo do período operacional (Figura 26).

Figura 26 - Produção diária de metano para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

Observa-se, na Figura 26, que a variação da produção diária de metano atinge seus maiores picos de produção entre os dias 8 e 11. Ainda assim não há uma proporcionalidade entre as concentrações de *DB22* e a taxa diária de produção de metano. Durante estes dias ainda não havia sido consumida 50% da carga orgânica total presente no meio para nenhuma das concentrações. Com os valores observados na Figura 26 calculou-se a $AME_{MÁX}$ para cada concentração de corante (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no primeiro teste realizado com o corante DB22, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.

Molaridade <i>DB22</i> (mmol·L ⁻¹)	$V_{máxCH_4}$ (mL·dia ⁻¹)	$AME_{MÁX}$ (g O ₂ :gSSV ⁻¹ ·dia ⁻¹)	Inibição %
0,00	66,99	57,49	0,00
0,03	69,83	59,93	0,00
0,06	65,47	56,19	2,26
0,09	64,13	55,04	4,27
0,12	76,15	65,35	0,00
0,24	72,14	61,91	0,00

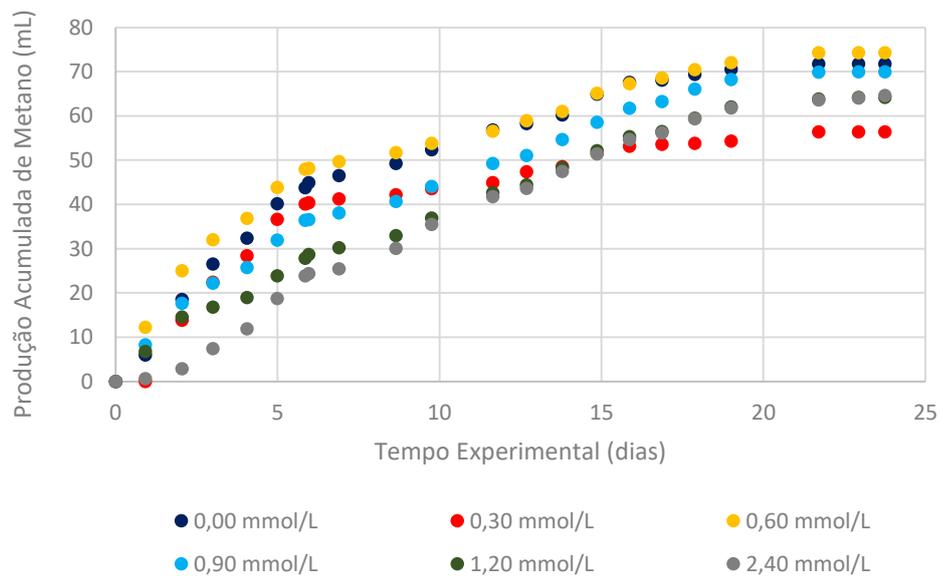
Observa-se, na Tabela 5, que não há correlação entre os valores de concentração e AME. Os valores obtidos, para os percentuais de inibição, não possibilitaram o cálculo do CI50, e indicam, claramente, que não houve inibição para as concentrações utilizadas. Deste modo, os testes foram repetidos com concentrações de corante dez vezes maiores (Figura 27) e com alterações em alguns parâmetros experimentais. Além disso foram feitos testes com outro azocorante e um corante antraquinônico (Figura 16).

Figura 27 – Imagem dos frascos reacionais utilizados no segundo teste com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

Figura 28 – Produção acumulada de metano observada no segundo teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

Para realização deste segundo teste utilizou-se o lodo já adaptado do ensaio anterior. Como o lodo já estava adaptado, a fase *lag* praticamente inexistiu, fazendo com que um ajuste sigmoidal não fosse adequado a este sistema. Para calcular a atividade metanogênica máxima, nesta situação, foi empregado um ajuste exponencial, utilizando a Equação 16. Os dados ajustados podem ser vistos na Tabela 6, e na Figura 29.

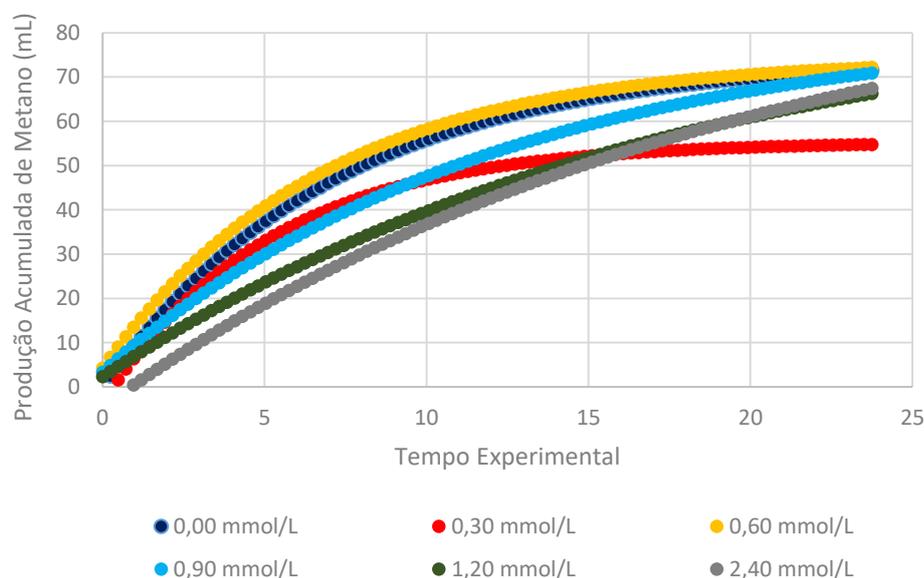
$$V_{CH_4} = a - b \cdot c^t$$

Equação 18 – Equação utilizada para ajuste exponencial dos dados obtidos no segundo teste de AME realizado para o corante DB22.

Tabela 6 – Coeficientes de ajuste exponencial obtidos para os volumes acumulados de metano.

C (mmol·L ⁻¹)	a	b	c	r ²
0,00	74,268	74,276	0,870	0,99024
0,30	55,357	59,024	0,824	0,97299
0,60	74,285	70,033	0,863	0,97769
0,90	81,952	78,678	0,921	0,98905
1,20	89,223	86,951	0,945	0,9919
2,40	96,572	101,146	0,949	0,99042

Figura 29 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste exponencial, para o segundo teste realizado com o corante DB22.

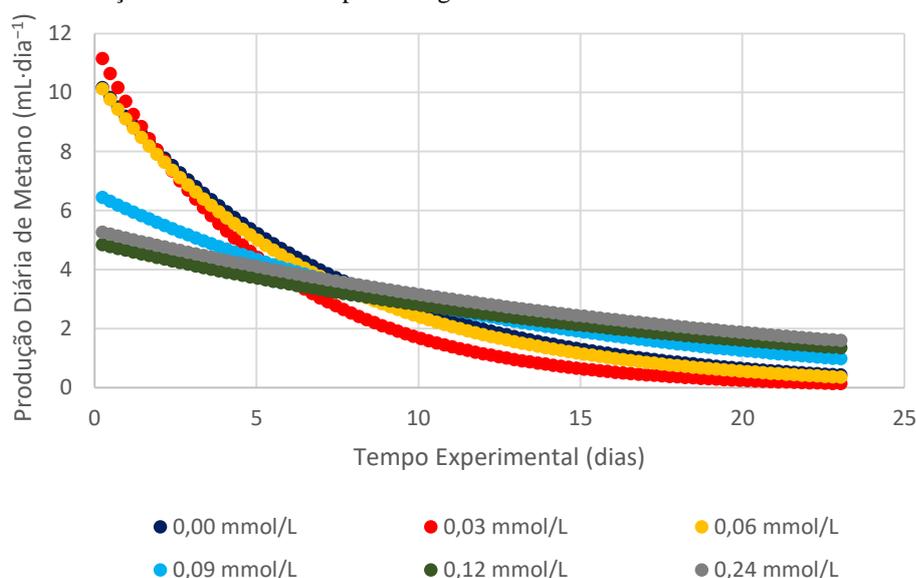


Fonte: O Autor.

Mesmo com concentrações de corante 10 vezes maiores, os dados sugerem que, para obtenção da concentração inibitória, neste caso, deve-se aumentar um pouco mais a

concentração de corante, pois as diferenças entre a produção máxima acumulada para o controle (sem corante) e maior concentração de *DB22* aplicada, ainda são pequenas. Apesar de não parecer clara uma proporcionalidade entre as concentrações de *DB22* e a taxa diária de produção de metano, a AME, os percentuais de inibição e o CI50 foram calculados. A variação da produção diária de metano é mostrada na Figura 30, os valores de AME, os percentuais de inibição e o CI50, podem ser vistos na Tabela 7.

Figura 30 – Produção diária de metano para o segundo teste de AME realizado com o corante *DB22*.



Fonte: O Autor.

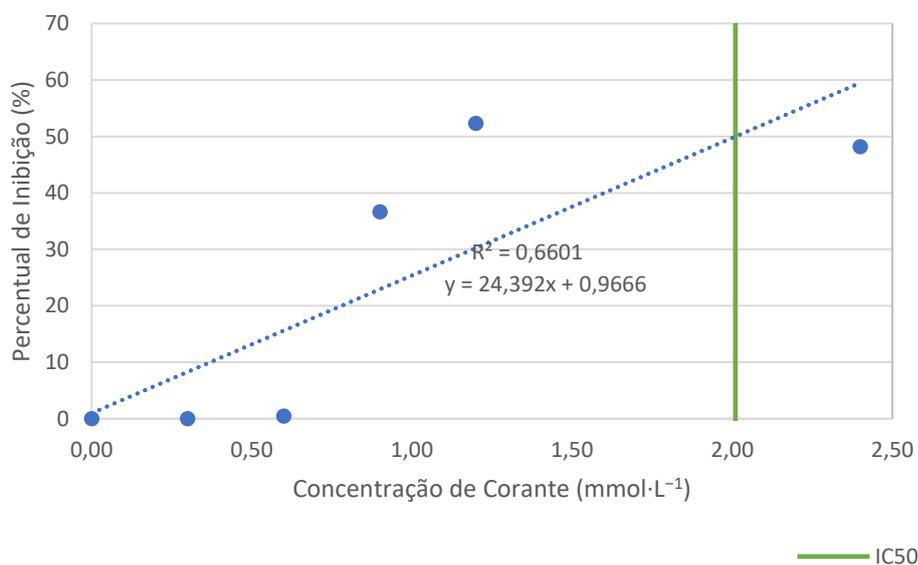
Observa-se, na Figura 30, que a variação da produção diária de metano tem seus maiores picos de produção logo nos primeiros dias e, em seguida, a produção começa a cair. Deste modo para o cálculo da $AME_{MÁX}$, foram utilizados os picos dos primeiros dias do teste. O aumento de 10 vezes na concentração do corante aumentou a correlação, entre as concentrações e o percentual de inibição em 2,78 vezes (Tabela 7), o que mostra a tendência do corante *DB22* em inibir a atividade metanogênica. Para este teste, o valor de CI50 encontrado foi de $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Estes resultados mostram que, uma análise qualitativa, como por exemplo da visualização da sobreposição dos dados, não é suficiente para inferir sobre a inibição da atividade ou potencial tóxico de um determinado composto. Fica claro a partir dos dados que, o mais importante, nestes ensaios, foi verificar a variação diária da produção de metano. E, a partir desta produção, determinar os parâmetros que podem mostrar uma possível inibição.

Tabela 7 – Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no segundo teste realizado com o corante DB22, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.

Molaridade DB22 (mmol·L ⁻¹)	$V_{máx}CH_4$ (mL·dia ⁻¹)	$AME_{MÁX}$ (gO ₂ ·gSSV ⁻¹ ·dia ⁻¹)	Inibição %
0,00	10,16	8,72	0,00
0,30	11,15	9,57	0,00
0,60	10,12	8,68	0,43
0,90	6,44	5,53	36,62
1,20	4,85	4,16	52,30
2,40	5,27	4,52	48,16

$CI50 = 2,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Figura 31 – Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, para o segundo teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

6.1.1.2 Testes Realizados Com os Corantes DO4 e RB19 – Efeito dos Grupos Químicos

Os reatores, contendo as soluções preparadas com os corantes DO4 e RB19, são ilustradas nas Figuras 32 e 33, respectivamente. Estes dois corantes pertencem a classes de compostos diferentes. Por este motivo os mecanismos de degradação não são os mesmos e os efeitos de seus subprodutos também irão ser diferentes. Para verificar a influência das suas estruturas na inibição da atividade metanogênica, as concentrações utilizadas para estes dois corantes foram semelhantes (0,5; 1,0; 2,0 3,0 e 4,0 mmol·L⁻¹).

Figura 32 – Imagem dos frascos com as soluções de Direct Orange 4.



Fonte: O Autor.

Figura 33 - Imagem de alguns frascos com soluções de Reactive Blue 19.

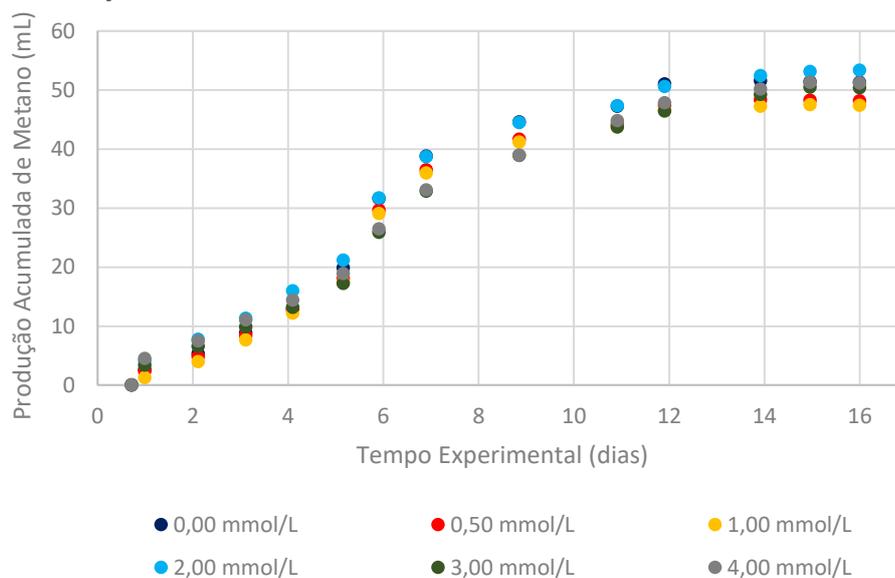


Fonte: O Autor.

6.1.1.2.1 Corante Azo *Direct Orange 4*

A Figura 34 traz os dados de produção acumulada de metano obtidos para o corante *DO4*. A partir destes valores foram feitos os devidos ajustes e posterior determinação dos valores de AME.

Figura 34 - Produção acumulada de metano observada no teste de AME realizado com o corante DO4.



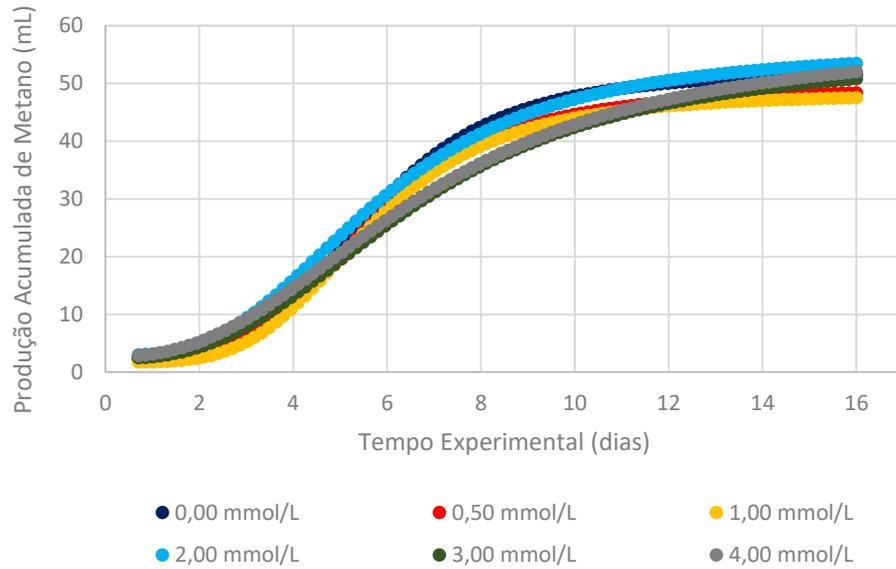
Fonte: O Autor.

Uma análise preliminar dos valores encontrados, sugerem uma sobreposição dos valores e possível inexistência de inibição. Como verificado para o corante *DB22*, esta análise qualitativa é insuficiente para verificar se houve ou não inibição. Deste modo, para confirmar ou eliminar esta hipótese foram feitos os devidos ajustes estatísticos, seguidos do cálculo da produção diária de metano. O lodo utilizado neste ensaio não era adaptado, e o perfil apresentado pela produção acumulada de metano apresentou uma fase inicial de produção lenta. Deste modo, o modelo de ajuste que mais se adequou foi o sigmoidal com a equação logística (Equação 15). Os dados de ajuste, bem como os coeficientes de regressão e o gráfico, para produção acumulada de metano, obtidos são mostrados a seguir, na Tabela 8 e Figura 35.

Tabela 8 – Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano, no teste realizado com o corante DO4.

C (mmol·L ⁻¹)	A1	A2	x ₀	p	r ²
0,00	2,583	52,350	5,643	4,017	0,99076
0,50	2,348	49,167	5,652	3,924	0,98956
1,00	1,774	48,239	5,618	4,008	0,99070
2,00	2,928	55,862	5,787	3,009	0,98894
3,00	2,372	55,070	6,548	2,725	0,99115
4,00	2,697	57,618	6,685	2,497	0,99172

Figura 35 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o teste realizado com o corante DO4.

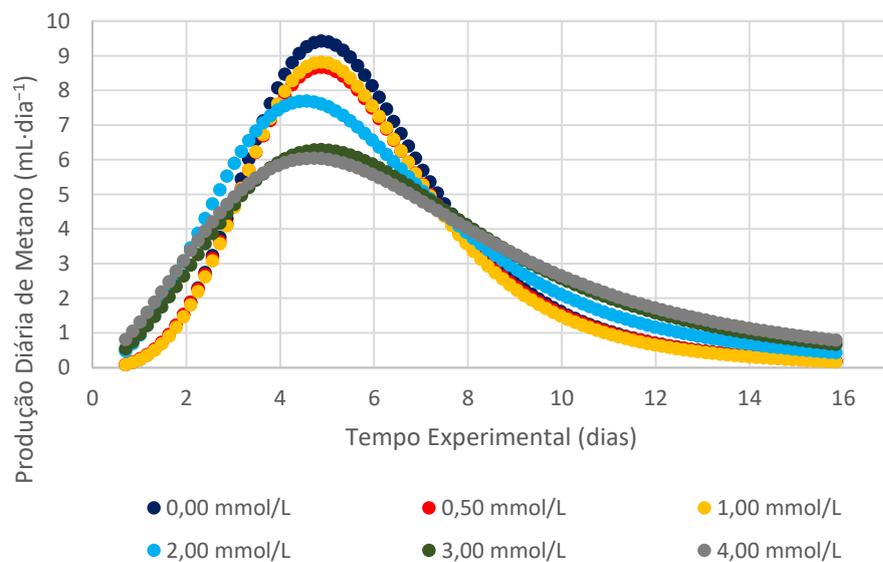


Fonte: O Autor.

Após obtenção das curvas ajustadas, foram calculados os valores de produção diária de metano, os valores de atividade metanogênica e os percentuais de inibição para cada concentração, além do CI50. Estes dados são mostrados a seguir, na Figura 36 e Tabela 9.

Para o corante *DO4*, todos os valores de percentuais de inibição apresentam valor positivo e a atividade metanogênica diária máxima é observada para os ensaios sem a presença do corante.

Figura 36 - Produção diária de metano para o teste de AME realizado com o corante DO4.



Fonte: O Autor.

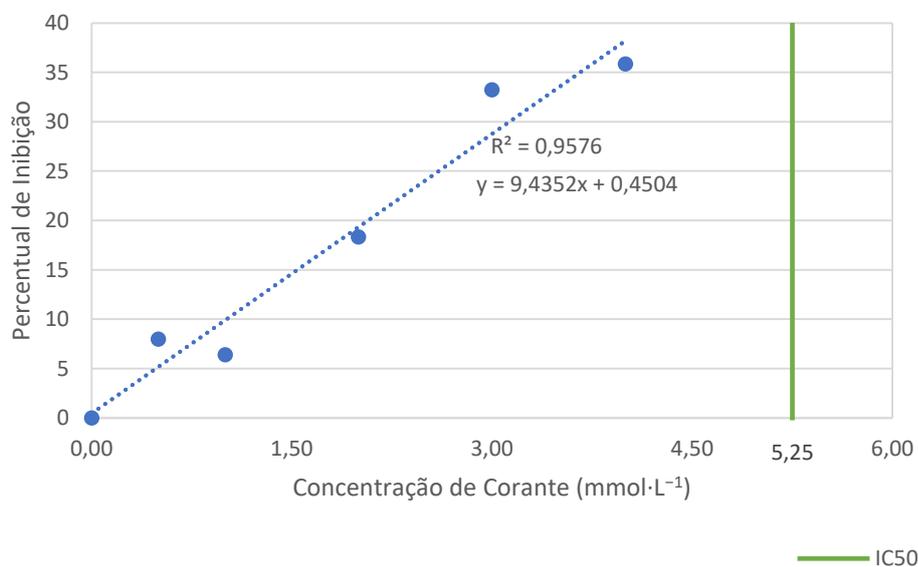
Tabela 9 - Valores de $AME_{MÁX}$ obtidos no teste realizado com o corante DO4, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.

Molaridade DO4 (mmol·L ⁻¹)	$V_{máx}CH_4$ (mL·dia ⁻¹)	$AME_{MÁX}$ (gO ₂ ·gSSV ⁻¹ ·dia ⁻¹)	Inibição %
0,00	9,43	52,35	0,00
0,50	8,67	48,17	7,97
1,00	8,82	49,00	6,39
2,00	7,70	42,75	18,32
3,00	6,29	34,95	33,24
4,00	6,05	33,58	35,85

$CI50 = 5,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Após obtenção dos dados de atividade metanogênica máxima diária e percentuais de inibição para cada concentração de corante testada, foi feito um gráfico correlacionando as concentrações de corante e os percentuais de inibição (Figura 37). Como não foi atingido 50% de inibição para as concentrações em estudo, o valor de IC50 foi obtido por extrapolação (5,25 mmol·L⁻¹). Deste modo, são necessários mais ensaios, utilizando concentrações superiores de corante, para obtenção do valor de IC50 mais adequado para este corante. Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,9576, indicando claramente a relação da concentração com os percentuais de inibição.

Figura 37 – Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, no teste realizado com o DO4.

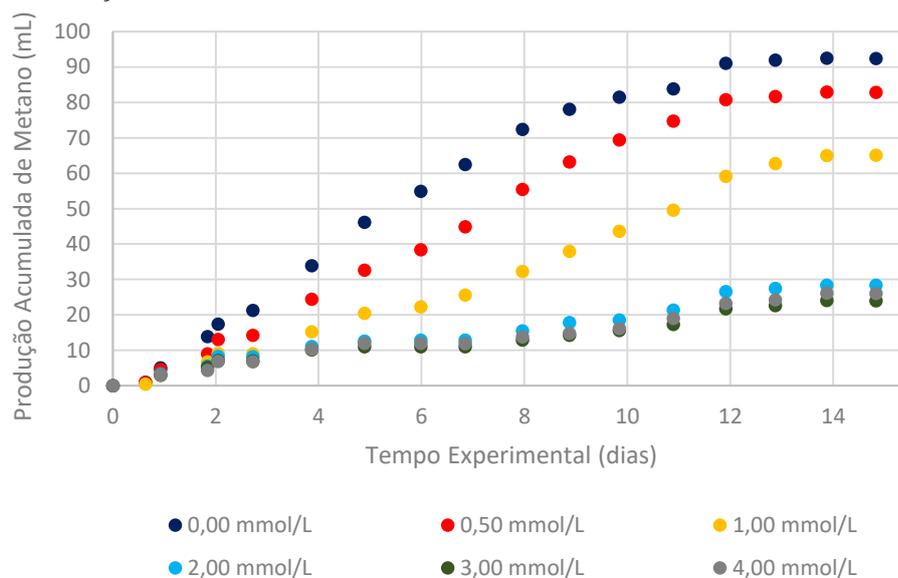


Fonte: O Autor.

6.1.1.2.2 Corante Antraquinônico Reactive Blue 19

Os dados seguintes (Figura 38), mostram os dados de produção acumulada de metano obtidos para o corante antraquinônico *RB19*. Estes valores foram utilizados para o ajuste estatístico seguido da determinação da atividade metanogênica.

Figura 38 - Produção acumulada de metano observada no teste de AME realizado com o corante RB19.



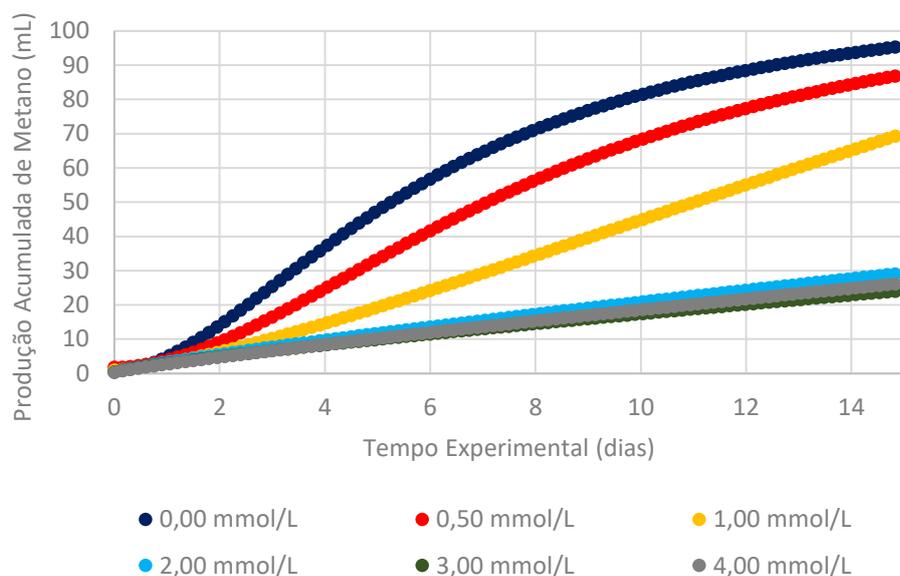
Fonte: O Autor.

Para o corante *RB19* foi realizado o ajuste sigmoidal, utilizando a Equação 15. Os dados de ajuste e o gráfico obtido são mostrados a seguir (Tabela 10 e Figura 39).

Tabela 10 - Coeficientes de ajuste sigmoidal obtidos para os volumes acumulados de metano, no teste realizado com o corante RB19.

C (mmol·L ⁻¹)	A1	A2	x ₀	p	r ²
0,00	0,745	114,010	6,065	1,812	0,99726
0,50	1,790	116,532	8,411	1,858	0,99388
1,00	0,994	278,934	32,953	1,405	0,98935
2,00	0,411	4,48E+05	1,17E+06	0,856	0,96538
3,00	0,438	4,17E+05	1,86E+06	0,833	0,95766
4,00	0,355	5,41E+05	1,22E+06	0,879	0,96401

Figura 39 - Dados de produção acumulada de metano após ajuste sigmoidal, para o teste realizado com o corante RB19.



Fonte: O Autor.

Os gráficos ajustados de produção acumulada de metano mostram, claramente, a inibição da atividade metanogênica. A variação das concentrações altera completamente a cinética de cada ensaio. Os valores de concentração 2, 3 e 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ mostram uma produção de metano semelhante, de forma que é possível inferir que estas concentrações devem ser maiores que a concentração que irá gerar a máxima inibição para AME com este corante.

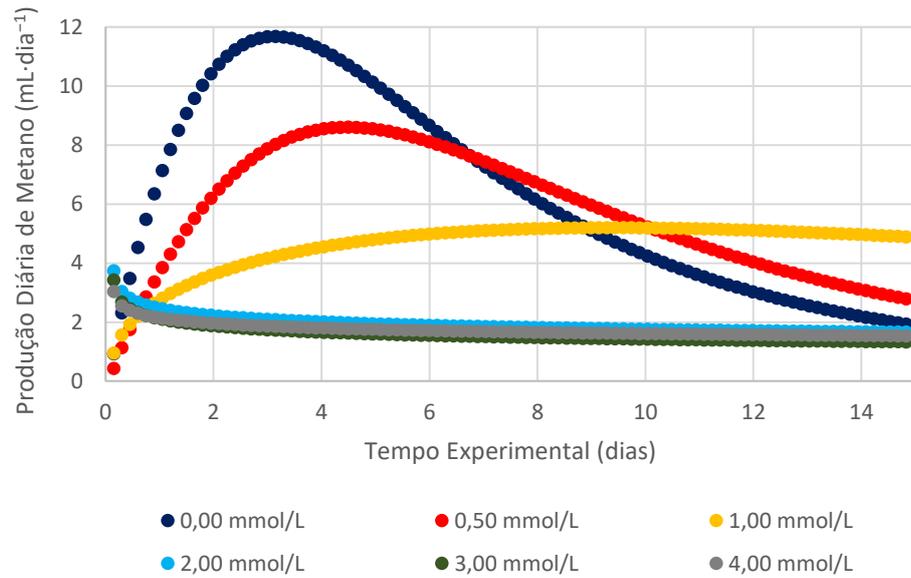
Para verificar os dias de maior pico de produção de metano foram construídos gráficos de produção diária de metano em função do tempo de operação e, em seguida, foram calculados os valores de atividade metanogênica e percentuais de inibição para cada concentração, e o CI50. Os dados são mostrados na Tabela 11 e Figura 40, a seguir.

Tabela 11 - Valores de $\text{AME}_{\text{MÁX}}$ obtidos no teste realizado com o corante RB19, utilizando os valores máximos de produção diária de metano.

Molaridade <i>RB19</i> ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$V_{\text{máx}}\text{CH}_4$ ($\text{mL}\cdot\text{dia}^{-1}$)	$\text{AME}_{\text{MÁX}}$ ($\text{gO}_2\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$)	Inibição %
0,00	11,67	66,88	0,00
0,50	8,60	49,27	26,33
1,00	5,19	29,76	55,50
2,00	3,74	21,43	67,96
3,00	3,43	19,64	70,64
4,00	3,04	17,39	73,99

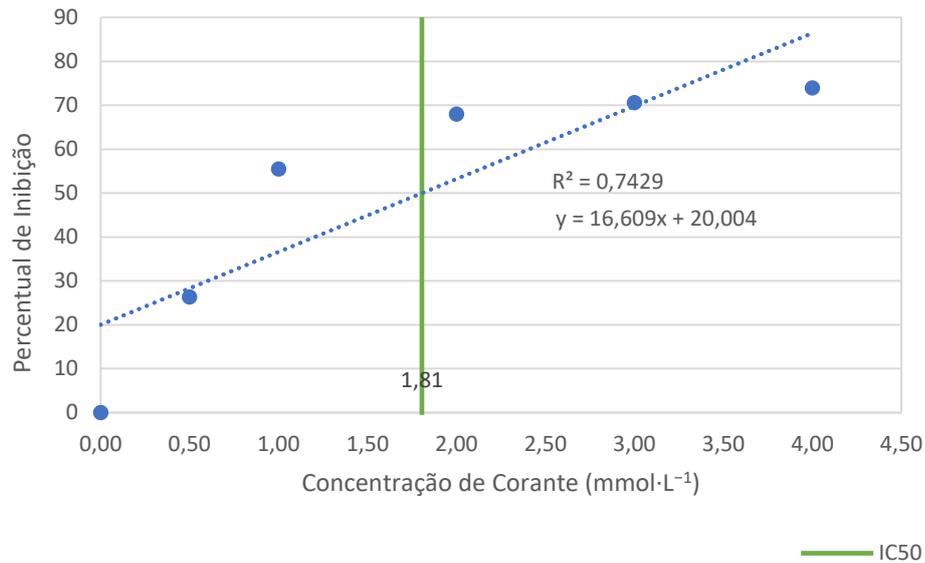
CI50 = 1,81 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figura 40 - Produção diária de metano observada no teste de AME realizado com o corante RB19.



Fonte: O Autor.

Figura 41 - Correlação entre o percentual de inibição e a concentração de corante, no teste realizado com o RB19.



Fonte: O Autor.

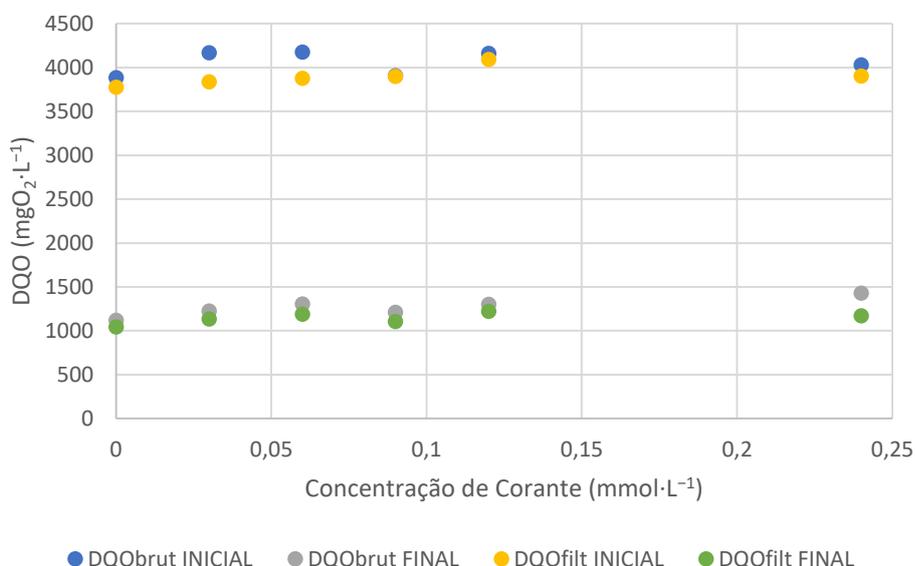
Os dados de produção diária máxima de metano, para os ensaios com corante antraquinônico *RB19*, mostram cinética de degradação mais lenta que quando comparado com corante azo *DO4*. Além disso, o corante antraquinônico apresentou um maior potencial de inibição do que o corante azo, com CI_{50} de $1,81 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, com concentração de inibição 3 vezes menor que o obtido para o corante azo *Direct Orange 4* ($5,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Os

corantes reativos como o utilizado no presente trabalho, em geral, apresentam boa solubilidade em água e alta toxicidade. A presença de grupos sulfonados nos dois corantes aumenta a afinidade com o meio aquoso (FOOD INGREDIENTS, 2009). No caso do corante antraquinônico, seu maior peso molecular e a maior quantidade de grupos sulfonados conferem a este composto uma maior solubilidade em relação ao corante azo. Assim, o efeito das interações deste primeiro com o meio aquoso e o sistema celular dos microrganismos, não pode ser descartado. Além disso a degradação do corante antraquinônico *RB19*, tem como um dos subprodutos derivados do hidrocarboneto aromático policíclico diidroantraceno, conhecido pelo seu potencial tóxico (MALAKAHMAD *et al.*, 2016). Baixas taxas de degradação para corantes antraquinônicos, em relação a corantes azo, foram reportadas em trabalho anterior (PANSWAD; LUANGDILOK, 2000). Deste modo, para realização da segunda etapa da pesquisa, utilizou-se um corante azo.

6.1.2 DQO

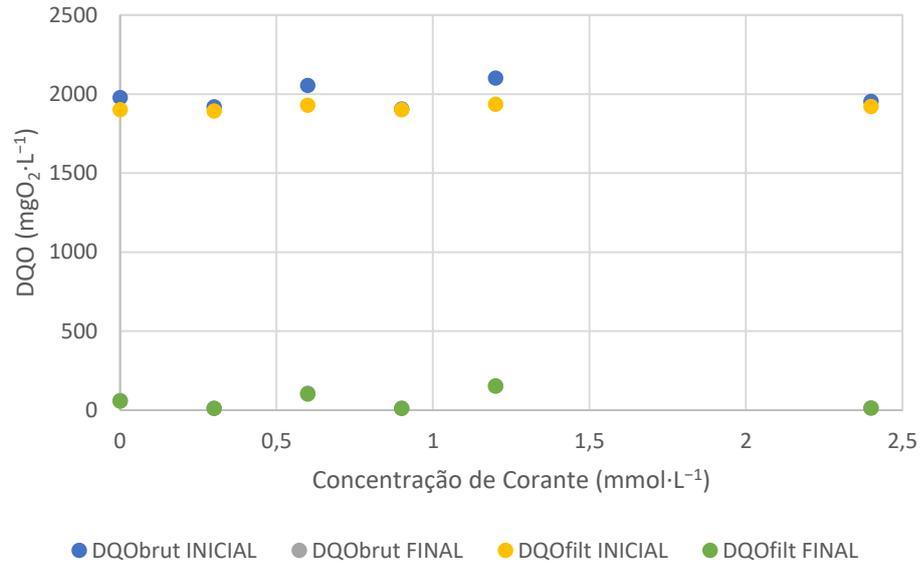
Nas Figuras de 42 a 45 são mostradas as variações dos valores de DQO, para análises realizadas no início e fim dos ensaios.

Figura 42 - Alteração na DQO observada para o primeiro teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

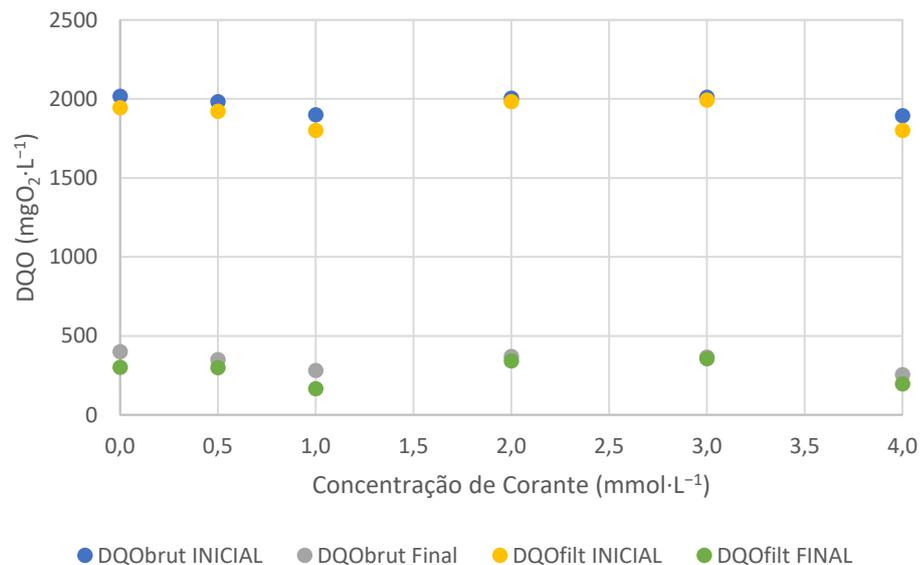
Figura 43 – Variação de DQO bruta e filtrada observada para o segundo teste realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

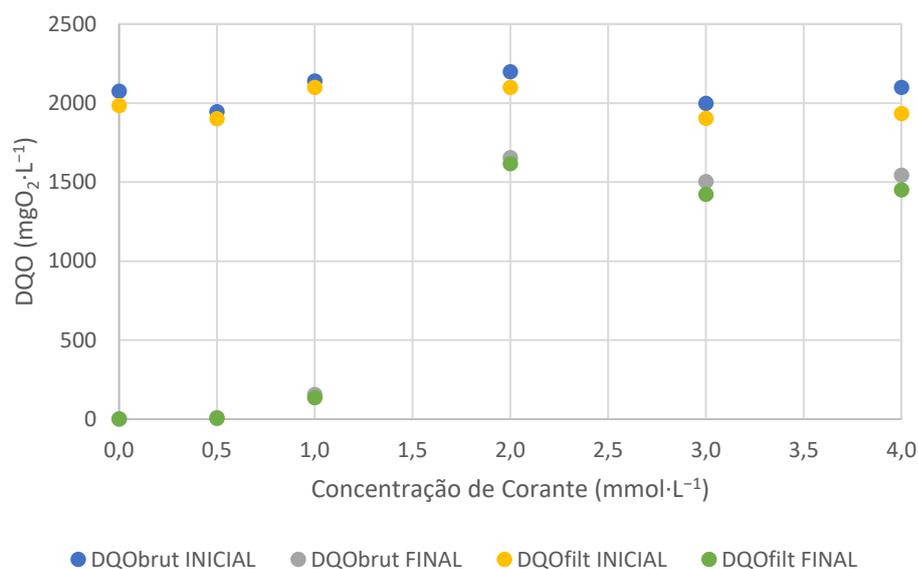
Para os ensaios realizados com o corante *DB22*, foram obtidos valores médios de remoção para DQO filtrada, de 74%, variando entre 71 e 76% no primeiro teste, e 97%, variando entre 92 e 99% no segundo teste realizado. Apesar de terem sido utilizadas maiores concentrações de corante no segundo teste, a quantidade de DQO adicionada ao sistema foi menor, reduzindo o excesso de substrato neste caso, possibilitando, desta forma, a obtenção de maiores percentuais de remoção para o segundo teste.

Figura 44 - Variação de DQO bruta e filtrada observada para o teste realizado com o corante DO4.



Fonte: O Autor.

Figura 45 - Variação de DQO bruta e filtrada observada para o teste realizado com o corante RB19.



Fonte: O Autor.

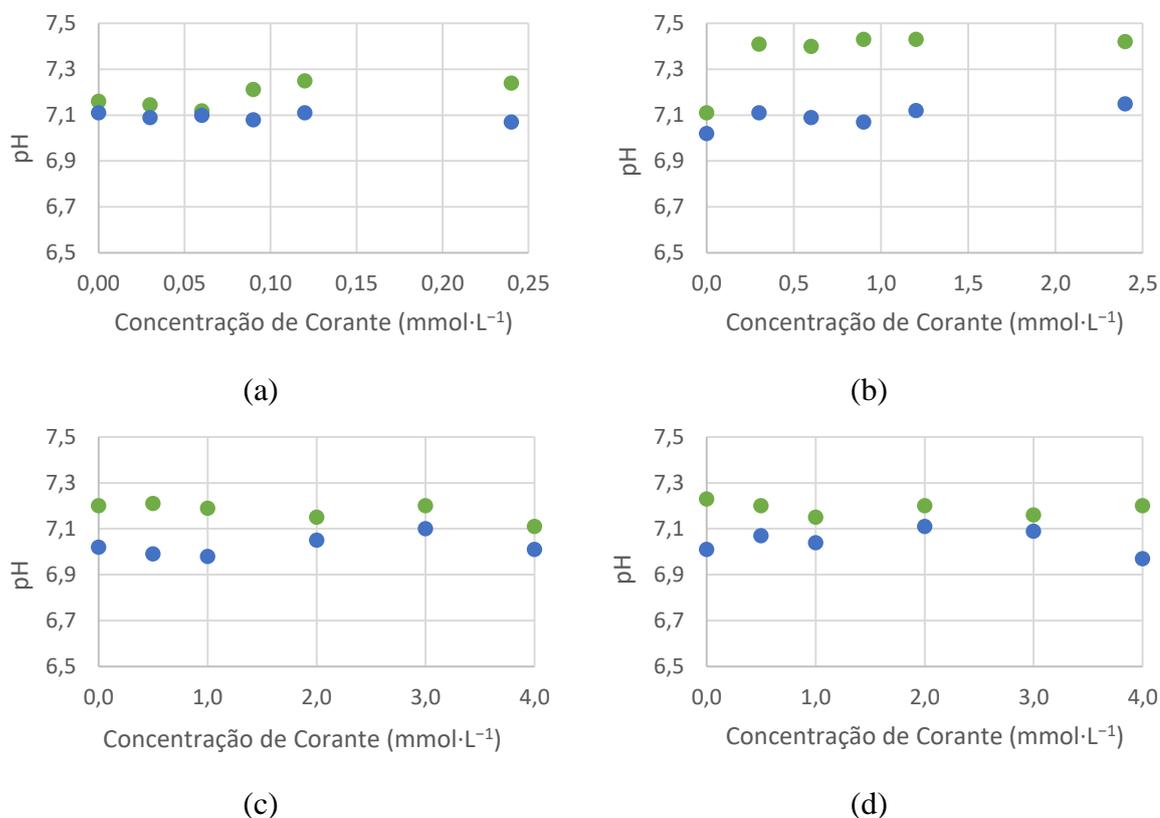
Para os ensaios realizados com os corantes *DO4* e *RB19*, os valores de remoção média de DQO filtrada foram de 86%, variando entre 82 e 91%, para o corante *DO4* e 61%, variando entre 23 e 100% de remoção, para o corante *RB19*. A maior variação observada para o corante condiz com a hipótese de maior potencial inibidor para este corante. As menores remoções foram obtidas para concentrações acima do CI50 (Figura 41), variando de 94%, na concentração de 1 mmol·L⁻¹, para 23%, na concentração de 2 mmol·L⁻¹.

6.1.3 Variação do pH e Alcalinidade

O pH inicial foi medido após misturar todas as soluções nos frascos reatores e o pH final foi medido imediatamente após a abertura dos frascos. As soluções utilizadas para montar os sistemas nos frascos reatores tinham pH em torno de 7, porém com adição dos corantes houve alteração no pH. Na Figura 46 são mostrados os valores de pH para todos os ensaios realizados.

Os parâmetros analisados no meio reacional, antes da execução dos testes, podem mostrar se o meio é favorável ou não ao desenvolvimento dos microrganismos formadores de metano. Os valores de pH encontrados são favoráveis às bactérias metanogênicas que têm crescimento estável em uma faixa de pH entre 6 e 8 (CHERNICHARO, 2007c).

Figura 46 – Valores de pH inicial (●) e final (●) para: primeiro teste de AME realizado com o corante DB22 (a); segundo teste de AME realizado com o corante DB22 (b); teste de AME realizado com o corante DO4 (c); e teste de AME realizado com o corante RB19 (d).



Fonte: O Autor.

Maiores variações no pH inicial foram verificadas nos reatores com as maiores concentrações de corante *DB22*. Este corante possui um maior número de grupos com pares de elétrons não compartilhados (que se comportam como bases de Lewis) quando comparado com os corantes *DO4* e *RB19*. Deste modo, uma maior quantidade destes grupos estarão presentes em maiores concentrações de corante e terá como resultado maiores valores de pH inicial. Os corantes *DO4* e *RB19* não mostraram grandes alterações nos valores de pH inicial. Para o pH final, todos os ensaios mostraram ligeira diminuição dos valores. Os sistemas ainda apresentavam capacidade tamponante suficiente, para manutenção do pH de equilíbrio, ao final dos testes.

Na Tabela 12, são mostrados os valores médios de alcalinidade total (AT) e parcial (AP) obtidos durante os ensaios.

Tabela 12 – Valores médios de alcalinidade parcial (AP) e total (AT), obtidos no início e fim dos ensaios realizados.

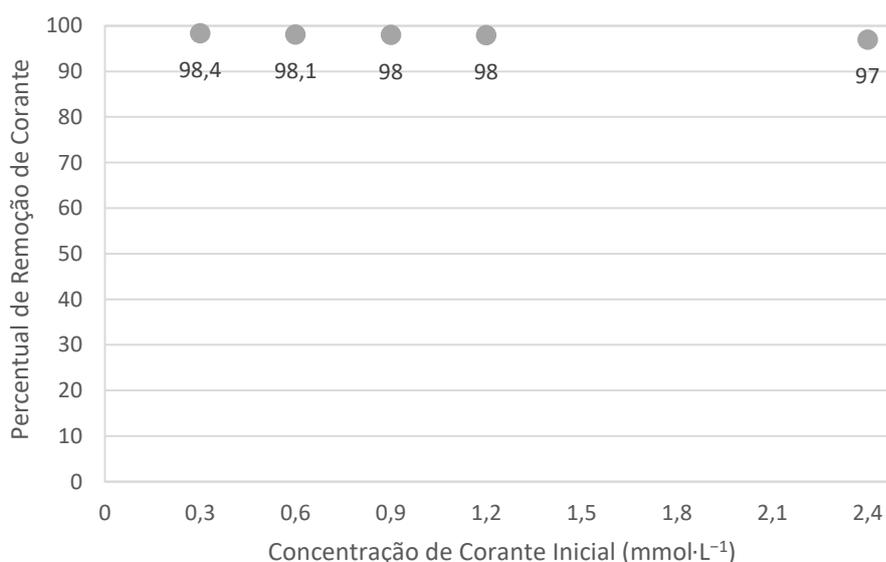
Alcalinidade (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹)	DB22 (1º teste)		DB22 (2º teste)		DO4		RB19	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
AP	1260 (±77)	1973 (±58)	1392 (±34)	1634 (±73)	1483 (±106)	1864 (±69)	1149 (±125)	1745 (±44)
AT	1868 (±31)	2262 (±52)	1913 (±79)	1953 (±56)	2133 (±124)	2651 (±77)	2007 (±75)	2414 (±97)

Observa-se (Tabela 12), que, em geral, houve um aumento da alcalinidade do meio do início para o final dos experimentos. O aumento da alcalinidade pode caracterizar a decomposição da matéria orgânica presente no meio com liberação e dissolução do CO_2 no meio. Além disso, a produção de aminas aromáticas para todos os compostos pode contribuir para estas variações, uma vez que aminas são bases de Lewis (LEWIS; JOLLY, 1923) que possuem pares de elétrons não ligantes nos átomos de nitrogênio e enxofre.

6.1.4 Remoção de Cor

Foi verificada a relação entre a concentração de corante adicionado e percentual de remoção do mesmo. Para isto, foi feita a leitura de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção para cada corante, no início e no fim dos ensaios (esta análise não foi realizada no primeiro teste com o corante DB22). Os dados de remoção de cor obtidos são mostrados nas Figuras de 47 a 49.

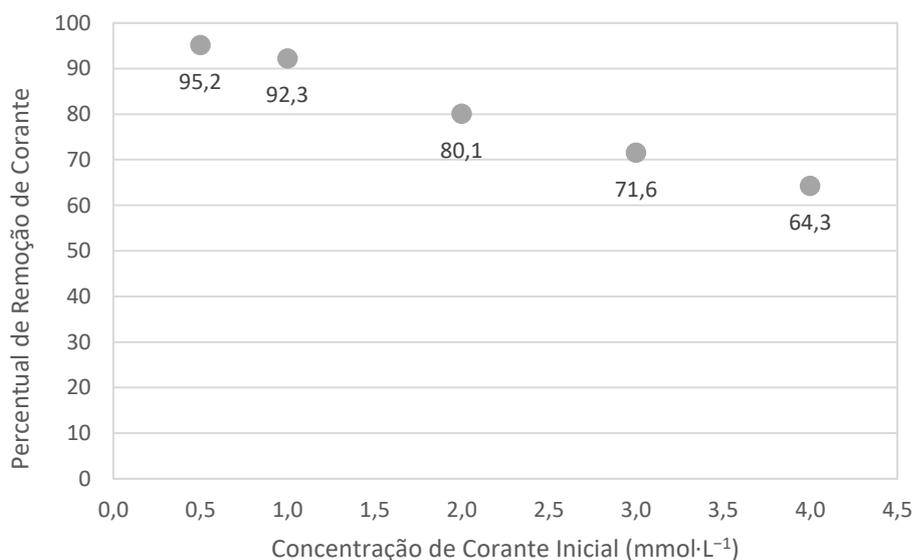
Figura 47 - Eficiência de remoção de corante observada no segundo teste de AME realizado com o corante DB22.



Fonte: O Autor.

Os resultados mostram pouca influência das concentrações iniciais de *DB22* no processo de descoloração. Apesar de possuir CI_{50} de $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, e da concentração máxima ser oito vezes maior que a concentração mínima, a diferença entre os percentuais de remoção entre a maior e a menor concentração é de apenas 1,4%. Os resultados sugerem que a inibição apresentada por este corante, para atividade metanogênica deve-se aos seus produtos de degradação e que o composto inicial (antes de ser reduzido) não atua de forma alterar os mecanismos através dos quais ocorre a metanogênese. Além disso, a produção de metano é afetada pelos grupos sulfônicos presentes na estrutura do corante Figura 16a. Estes grupos, após liberados, serão o caminho pelo qual os elétrons serão transferidos às moléculas de corante ainda não reduzidas. Ao mesmo tempo que favorecem a sulfetogênese, recebendo os elétrons da matéria orgânica e inibindo a metanogênese, estes grupos produzem íons sulfeto que, por sua vez, reduzirão as moléculas de corante ainda não degradadas. Desta forma, mesmo que haja inibição, ocorrerá redução química por íons sulfeto biogênicos.

Figura 48 - Eficiência de remoção de corante observada no teste de AME realizado com o corante DO4.

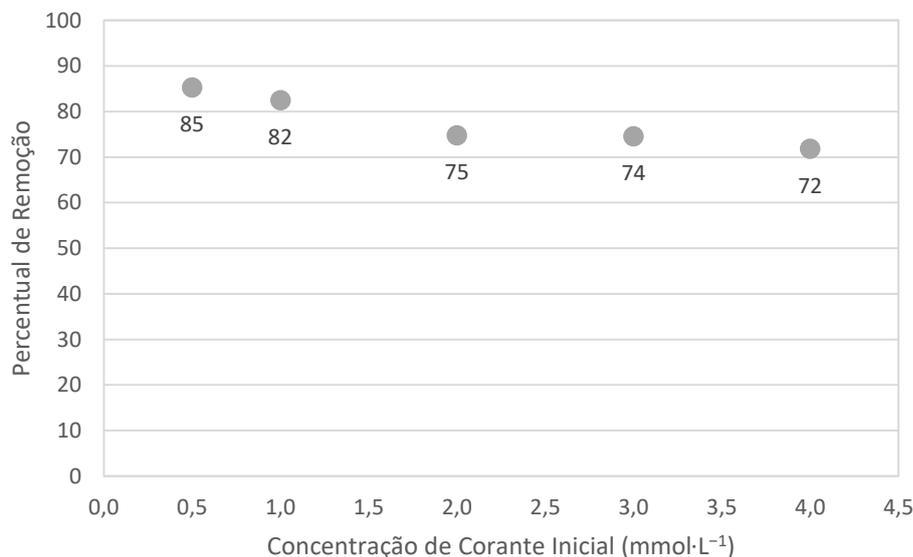


Fonte: O Autor.

Apesar de apresentar menor potencial inibidor, para o corante *DO4*, a diferença entre os percentuais de remoção entre a maior e a menor concentração foi de 30%. A menor quantidade de grupos sulfônicos na estrutura molecular deste composto permite uma maior produção de metano, quando comparado com o corante *DB22* (Figura 16a e Figura 16b). E este fato explica, também, as menores taxas de degradação observadas. Grupos ligados a anéis

aromáticos de corantes azo podem gerar maior ou menor reatividade da estrutura. Grupos nitro ($-\text{NO}_2$), deixam o composto menos reativo e esta pode ser uma possível causa para maior resistência deste corante (Figura 16b).

Figura 49 - Eficiência de remoção de corante observada no teste de AME realizado com o corante RB19.



Fonte: O Autor.

O corante antraquinônico *RB19* apresentou influência intermediária da concentração inicial de corante na remoção de cor, quando comparado com os corantes azo *DB22* e *DO4*. Este corante possui estrutura química mais estável que os corantes azo. Deste modo, são termodinamicamente mais estáveis e difíceis de degradar quando submetidos às mesmas condições.

6.2 EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE *DIRECT BLACK 22*

Para verificar os efeitos dos íons sulfato e sulfeto na descoloração redutiva do corante azo, *Direct Black 22*, foram realizados testes em reatores sequenciais em batelada (RBSs), os reatores 1 (adição de etanol), 2 (adição de etanol e sulfato), 3 (adição de etanol e sulfeto) e 4 (adição de sulfeto), serão aqui denominados R1, R2, R3 e R4, respectivamente. Os resultados encontrados são mostrados a seguir.

6.2.1 Monitoramento

Inicialmente foram realizadas análises de monitoramento visando verificar o momento em que o reator atinge comportamento estável.

6.2.1.1 Parâmetros de Controle

Durante a fase de monitoramento, foram utilizados como parâmetros de controle dados de pH, salinidade (%), potencial de óxido redução (ε° /mV), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade total (AT) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3) e ácidos graxos voláteis (AGVs / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de HAc). Os valores médios obtidos, para os quatro reatores, durante este período, são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores encontrados para os parâmetros de monitoramento afluente (A) e efluente (E), nos quatro reatores (Reator 1 – reator controle, Reator 2 – reator com adição de sulfato e fonte externa de carbono, Reator 3 – reator com adição de sulfeto e fonte externa de carbono e Reator 4 – reator com adição de sulfeto).

Parâmetro		Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
pH	A	7,73 ($\pm 0,19$)	7,52 ($\pm 0,28$)	7,85 ($\pm 0,15$)	7,80 ($\pm 0,15$)
	E	7,01 ($\pm 0,14$)	7,13 ($\pm 0,20$)	7,26 ($\pm 0,25$)	7,42 ($\pm 0,15$)
Salinidade	A	1,99 ($\pm 0,07$)	2,37 ($\pm 0,34$)	2,18 ($\pm 0,30$)	2,03 ($\pm 0,23$)
	E	2,22 ($\pm 0,44$)	2,51 ($\pm 0,44$)	2,39 ($\pm 0,50$)	2,11 ($\pm 0,32$)
ε°	A	8,68 ($\pm 17,00$)	13,81 ($\pm 36,40$)	-339,63 ($\pm 38,70$)	-337,90 ($\pm 25,20$)
	E	-326,26 ($\pm 21,60$)	-352,69 ($\pm 33,70$)	-361,05 ($\pm 22,40$)	- 63,60 ($\pm 20,40$)
AP	A	523,3 ($\pm 91,0$)	502,8 ($\pm 91,6$)	545,9 ($\pm 81,2$)	455,0 ($\pm 76,0$)
	E	488,6 ($\pm 64,5$)	603,4 ($\pm 57,4$)	594,4 ($\pm 70,3$)	452,5 ($\pm 96,5$)
AT	A	595,6 ($\pm 55,0$)	626,7 ($\pm 94,0$)	654,9 ($\pm 76,4$)	560,0 ($\pm 67,8$)
	E	640,8 ($\pm 95,7$)	771,2 ($\pm 59,2$)	726,4 ($\pm 54,7$)	515,0 ($\pm 75,8$)
AGV's	A	82,9 ($\pm 24,6$)	87,0 ($\pm 15,8$)	81,0 ($\pm 35,1$)	69,0 ($\pm 24,6$)
	E	141,8 ($\pm 58,0$)	153,5 ($\pm 43,0$)	180,3 ($\pm 51,4$)	78,0 ($\pm 21,0$)

Na Tabela 13, verifica-se que, em todos os reatores, houve uma ligeira diminuição do pH, o que é esperado pela produção de ácidos graxos voláteis nos reatores. Apesar desta diminuição, os valores de pH efluente se mantiveram entre 7,01 e 7,42. Sistemas com valores de pH entre 6,5-8,5, possuem pH controlado pela capacidade tamponante do sistema que está relacionada ao balanço dos íons carbonato, representado principalmente pela alcalinidade parcial (devida principalmente a bicarbonato), que é crucial para a estabilidade da digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007c; IAMAMOTO; OLIVEIRA; LUCAS JÚNIOR, 2002). Os valores de salinidade variaram em torno de 2 ‰, que é natural do efluente sintético produzido (não houve adição externa de salinidade). Com relação aos ácidos graxos voláteis, verifica-se uma produção semelhante para os Reatores 1 e 2, uma produção ligeiramente maior para R3, e uma baixa produção para R4. Esse comportamento é esperado para todos os reatores,

principalmente para R4 em que não foi adicionada fonte externa de carbono. De acordo com o trabalho de AL-ZUHAIR; EL-NAAS e AL-HASSANI (2008), sob condições anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfato oxidam a matéria orgânica, utilizando o sulfato como acceptor de elétrons produzindo sulfeto e alcalinidade. De fato, os maiores valores de alcalinidade parcial foram detectados para R2 (reator com adição de sulfato). Trabalhos anteriores (IAMAMOTO; OLIVEIRA; LUCAS JÚNIOR, 2002) mostram que a relação entre alcalinidade intermediária (AI / alcalinidade devida aos ácidos graxos voláteis) e alcalinidade parcial, (AI/AP), é um importante indicador da ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Relações AI/AP maiores que 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão e valores menores indicam que o sistema possui boa capacidade tamponante (IAMAMOTO; OLIVEIRA; LUCAS JÚNIOR, 2002; LAHAV; MORGAN, 2004; RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986). Para os sistemas estudados, as relações AI/AP verificadas para afluente foram de: $0,2 \pm 0,0$ (R1); $0,2 \pm 0,1$ (R2); $0,2 \pm 0,1$ (R3) e $0,01 \pm 0,0$ (R4). Para o efluente os valores foram: $0,2 \pm 0,1$ (R1); $0,3 \pm 0,1$ (R2); $0,3 \pm 0,1$ (R3) e $0,01 \pm 0,0$ (R4). Estes dados indicam um melhor equilíbrio dinâmico para os efluentes de R1 e R4. O baixo valor verificado para R4 deve-se à baixa produção de ácidos graxos voláteis no meio.

Com relação aos valores de potencial de oxirredução, observa-se uma diminuição dos potenciais do afluente para o efluente, para R1 e R2, indicando o estabelecimento de condições típicas de ambiente anaeróbio nesses reatores. Os Reatores 3 e 4 apresentam potencial de oxirredução inicial com um valor negativo (em torno de -330 mV), que é decorrente da presença de íons sulfeto no afluente, que geram um ambiente altamente reduzido já na entrada dos sistemas. O valor de ε° no efluente de R4 (-63,60) é bem superior ao de R3 (-361,05) em virtude do consumo de sulfeto em R4, uma vez que este ânion era a única fonte de elétrons disponível no meio.

6.2.1.2 Demanda Química de Oxigênio

Nas Tabelas 14 e 15, encontram-se os valores médios de DQO bruta e centrifugada, para afluente e efluente, e percentuais de remoção, obtidos para os reatores durante o período de monitoramento.

Tabela 14 – Dados de DQO Bruta média (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2) e percentual de remoção, observados durante a etapa de monitoramento dos reatores.

DQO Bruta	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4*
Afluente	1059 (± 67)	1062 (± 65)	1163 (± 52)	116 (± 10)
Efluente	139 (± 152)	237 (± 180)	185 (± 166)	108 (± 11)
% Remoção	87 (± 12)	77 (± 17)	84 (± 14)	7 (± 5)

*não foi feita adição de uma fonte externa de carbono. Na obtenção destes valores não foram descontadas as influências dos possíveis interferentes.

Tabela 15 - Dados de DQO Centrifugada média (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2) e percentual de remoção, observados durante a etapa de monitoramento dos reatores.

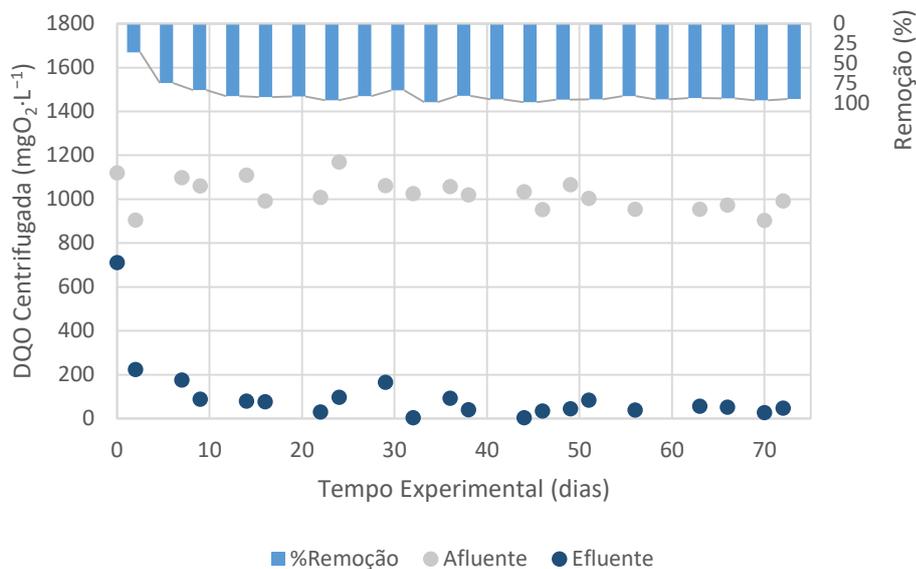
DQO Centrifugada	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4*
Afluente	1022 (± 68)	1033 (± 64)	1131 (± 53)	106 (± 9)
Efluente	104 (± 146)	197 (± 178)	157 (± 168)	93 (± 7)
% Remoção	90 (± 13)	80 (± 17)	86 (± 14)	11 (± 8)

* não foi feita adição de uma fonte externa de carbono. Na obtenção destes valores não foram descontadas as influências dos possíveis interferentes.

Os valores de DQO média efluente, de R2, R3 e R4, foram submetidos a uma comparação com o valor de DQO média efluente de R1 (controle), através do teste t de Student não-pareado, onde foi verificada a semelhança estatística entre os conjuntos de dados a um nível de significância de 0,05. Os valores obtidos de p para DQO bruta foram, 0,07 (R2/R1), 0,38 (R3/R1) e 0,37 (R4/R1); e para DQO centrifugada foram 0,07 (R2/R1), 0,30 (R3/R1), 0,75 (R4/R1). Estatisticamente se $p < 0,05$ há diferenças significativas entre os conjuntos de dados comparados, como os resultados mostram $p > 0,05$, não há diferença significativa entre os valores. Além disso, os dados de remoção da DQO aplicada aos sistemas estão de acordo com os valores de ácidos graxos produzidos (Tabela 1), e mostram não ter ocorrido inibição pelos íons sulfeto. Os valores de DQO para R4 (Tabelas 14 e 15) são residuais, provavelmente devem-se à presença de íons sulfeto e outros compostos que geram DQO no efluente, uma vez que não foi adicionado etanol nesse reator.

Nas Figuras de 50 a 53, são ilustradas as variações diárias verificadas para DQO centrifugada de afluente e efluente e os percentuais de remoção obtidos.

Figura 50 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.

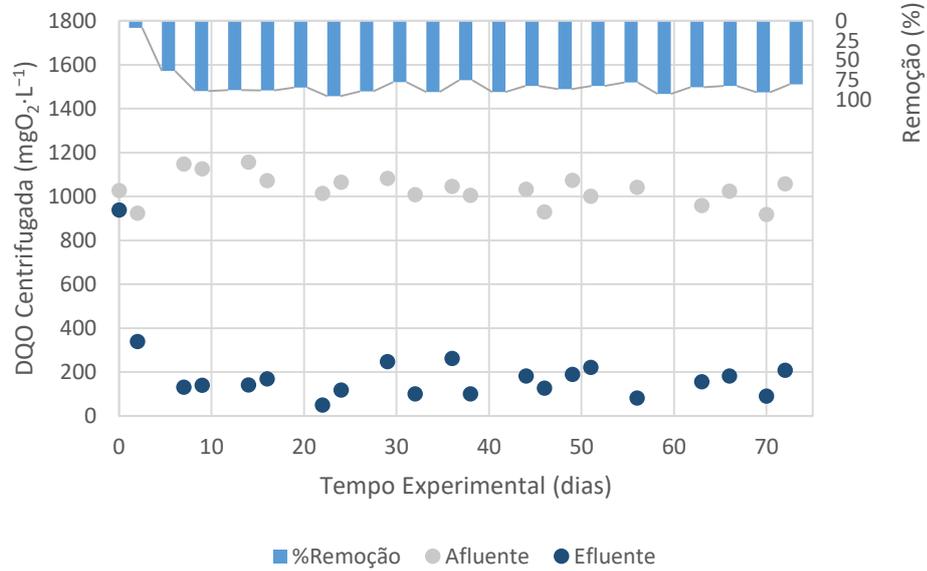


Fonte: O Autor.

Observa-se, nos dados de remoção de DQO centrifugada de R1 (Figura 50), que o comportamento estável é atingido por volta de 38 dias de operação. A degradação biológica da fonte de carbono apresenta diversas etapas, e cada uma é realizada por um determinado grupo de microrganismos. Os subprodutos gerados durante o processo são imediatamente processados, assim, as diversas etapas ocorrem simultaneamente. Como neste reator não havia adição de fonte extra de sulfato e sulfeto, no mecanismo de degradação da matéria orgânica, a metanogênese foi favorecida. A inexistência de um acceptor final de elétrons faz com que a troca destes elétrons ocorra por desproporcionamento, ou seja, um mesmo composto sofre oxidação e redução numa reação onde são gerados novos produtos um mais oxidado e outro mais reduzido (FERREIRA, 2014).

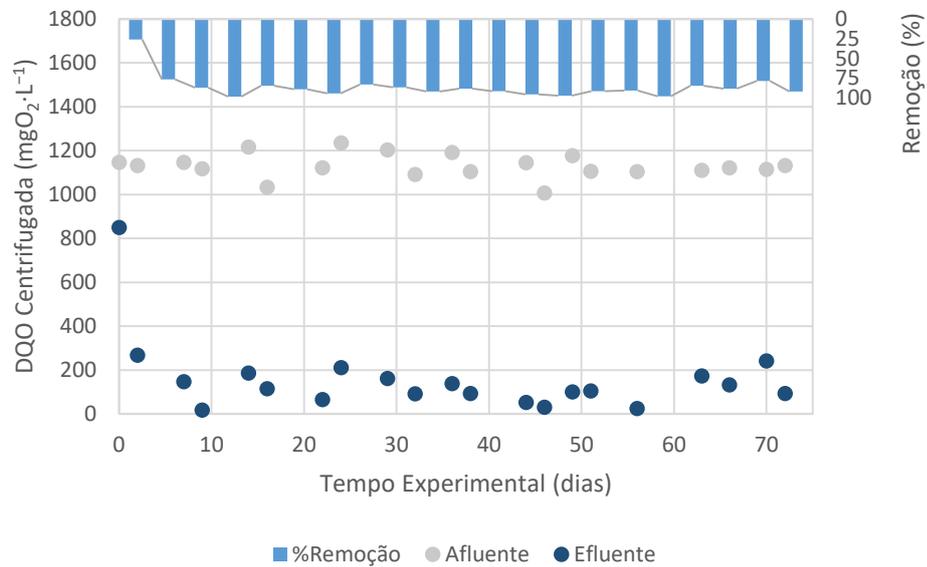
Para R2, foram observadas maiores variações no perfil de remoção de DQO (Figura 51) que no caso de R1. A adição de íons sulfato altera o processo de degradação da matéria orgânica. Neste caso, ocorrerá a produção de íons sulfeto, pela utilização dos íons sulfato como acceptor final de elétrons. Neste processo, os íons sulfato foram reduzidos a sulfeto, pela ação de microrganismos anaeróbios estritos, as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Na presença destes íons, ocorre competição pelos elétrons do substrato, com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos. Os resultados alcançados mostram que a quantidade de DQO adicionada foi suficiente para remover os íons sulfato e ainda assim permitir o processo metanogênico.

Figura 51 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.



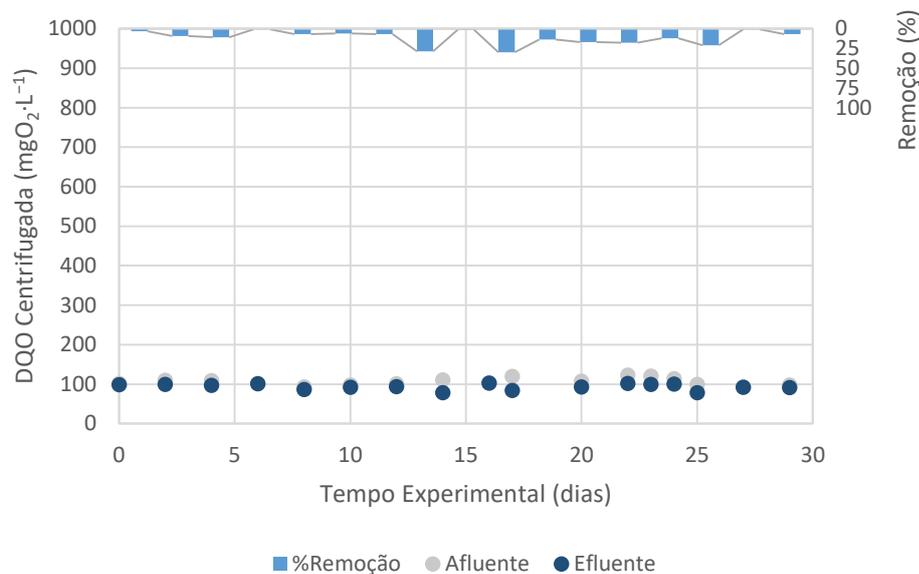
Fonte: O Autor.

Figura 52 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.



Fonte: O Autor.

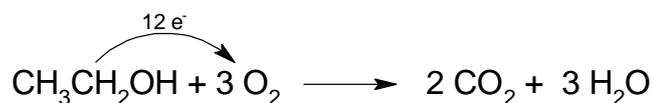
Figura 53 – Variações da DQO centrifugada e percentuais de remoção obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.



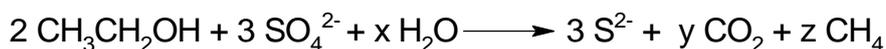
Fonte: O Autor.

Para R3 e R4, foram adicionados íons sulfeto de uma fonte externa. No caso de R3, a fonte de carbono não foi suprimida para que pudesse ser observada a influência de íons sulfeto externos no processo metanogênico. Os resultados apresentados mostram que, para R3, os íons sulfeto não inibiram o processo de remoção de DQO. Uma remoção de 86% da DQO centrifugada foi obtida em R3, estatisticamente semelhante à DQO removida em R1 (controle). Os valores de DQO apresentados para R4 são residuais.

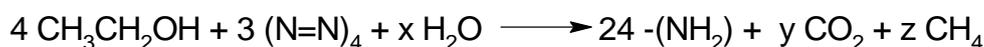
A quantidade de DQO aplicada aos sistemas em estudo foi calculada para que houvesse excesso de matéria orgânica para remoção de íons sulfato e descoloração do corante *DB22* (reatores R1, R2 e R3). Cada 1 mol de etanol (46 g), teoricamente, pode fornecer, por oxidação completa, até 12 mols de elétrons para 3 mols de oxigênio (96 g) (Equação 19). Ou seja, há uma DQO teórica de 2,09 g de O₂ por cada 1 g de etanol. Para remoção de íons sulfato, são necessários 8 mols de elétrons (64 g de O₂) para que cada mol de íons sulfato (96 g) seja reduzido a sulfeto (0,67 g de O₂ para cada 1 g de SO₄²⁻) (Equação 20). No caso do corante tetra azo *DB22*, são necessários 16 mols de elétrons (128 g de O₂) para que cada 4 mols de ligações azo (1 mol de *DB22*, 1083,97 g) sejam reduzidas completamente (0,12 g de O₂ para cada 1 g de *DB22*) (Equação 21). Desta forma, a quantidade de DQO adicionada ao sistema (em torno de 1 g de O₂·L⁻¹), era suficiente para reduzir até 1,5 g de íons sulfato ou até 8,3 g de *DB22*. Além de não ter ocorrido inibição nos sistemas, a DQO era completamente removida no período de um ciclo, sendo provavelmente direcionada também à metanogênese.



Equação 19 – Oxidação completa do etanol por via aeróbia.



Equação 20 – Oxidação anaeróbia do etanol com redução do íon sulfato. Para o balanço de massa entre etanol e sulfato, a quantidade de etanol mostrada é suficiente apenas para redução deste íon.



Equação 21 – Oxidação anaeróbia do etanol com redução do DB22. Para o balanço de massa entre etanol e corante, a quantidade de etanol mostrada é suficiente apenas para redução das ligações azo.

Como foram adicionados um total de 300 mg de íons sulfato em R2, há um potencial de produção de até 100 mg de íons sulfeto no meio, com o consumo de 201 mg de O₂ de DQO, restando 799 mg de O₂ de DQO para metanogênese. Haverá um potencial de produção de metano de 79,9% caso a DQO aplicada a R1 (1000 mg de O₂) seja considerada como 100%. De fato, as concentrações de metano no biogás foram de 41% (R1), 34,7% (R2) e 41,1% (R3). Um cálculo do valor teórico da produção de R3 (considerando a produção de R1 experimental como 100%) retorna o valor de 33% de gás metano. Estes valores são condizentes com as observações experimentais e mostram que parte da DQO foi utilizada para redução dos íons sulfato e que não houve inibição da metanogênese por íons sulfeto em R2.

6.2.1.3 Íons Sulfato

Na Tabela 16, são apresentados os valores médios para concentração de S-SO₄²⁻ obtidos durante a etapa de monitoramento dos reatores.

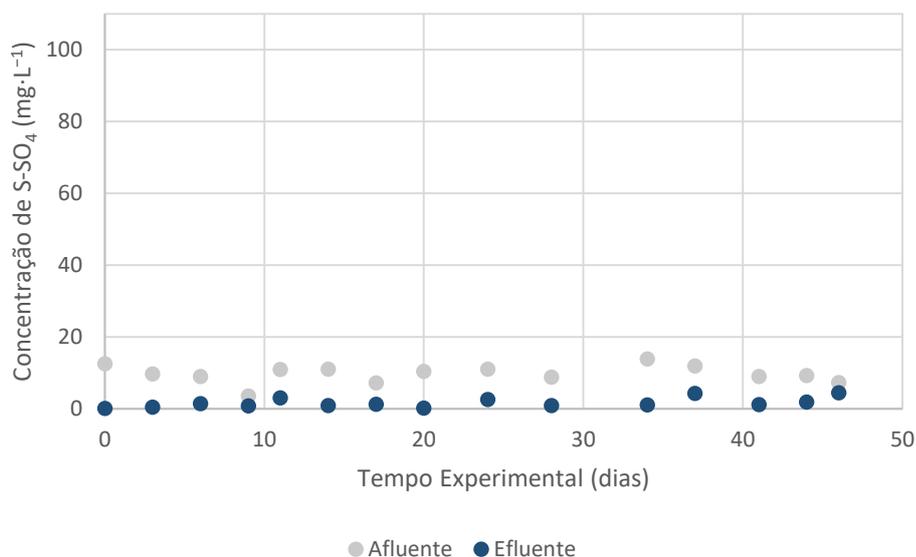
Tabela 16 – Valores médios de concentração (em mg·L⁻¹) obtidos para S-SO₄²⁻, durante o período do monitoramento dos reatores.

S-SO ₄ ²⁻	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
Afluyente	9 (±2)	95 (±6)	14 (±3)	17 (±1)
Efluente	1 (±1)	12 (±4)	6 (±2)	14 (±1)
% Remoção	82 (±14)	86 (±4)	53 (±22)	17 (±10)

Todos os reatores possuíam uma concentração de $S-SO_4^{2-}$ proveniente da solução de nutrientes, em torno de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No caso dos Reatores 3 e 4 a concentração maior de sulfato pode ser proveniente da solução de sulfeto utilizada, ou parte do sulfeto pode ter sido oxidada pelo contato com ar, durante o período de preparo da solução de alimentação dos reatores. Estudos mostram que apesar da possível contribuição biológica para oxidação dos íons sulfeto, este processo pode ocorrer de forma abiótica (BUISMAN *et al.*, 1990) e elementos traço podem ter efeito catalítico neste processo (BUISMAN *et al.*, 1990; CHEN; MORRIS, 1972).

Nas Figuras de 54 a 55 e 57 a 58, são mostrados os dados de concentração de $S-SO_4^{2-}$, obtidos durante o período de monitoramento dos reatores.

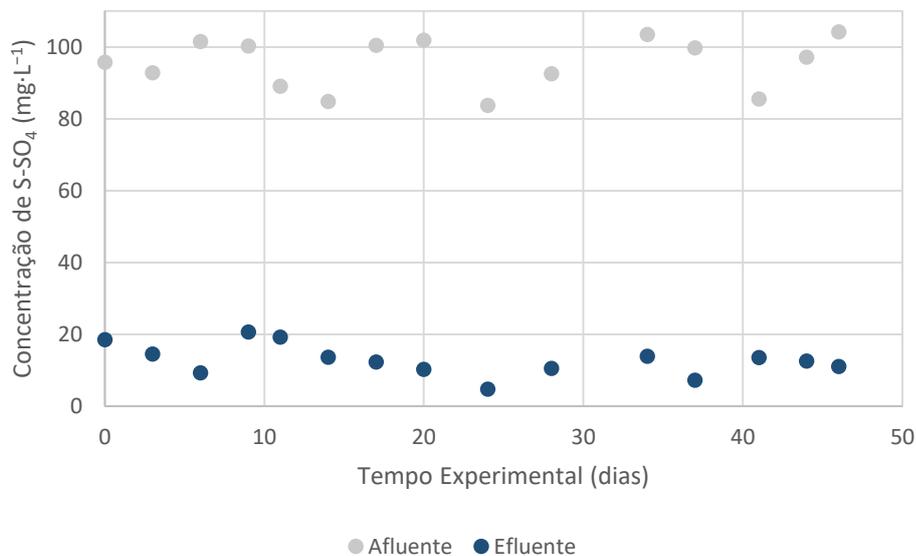
Figura 54 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.



Fonte: O Autor.

A redução de sulfato em R1 ocorreu por uso do doador de elétrons para sulfetogênese, sem ocorrência de fase *lag*. Em média, cerca de 8 mg de $S-SO_4^{2-}$ foram removidos do meio, enquanto apenas 1,7 mg $S-S^{2-}$ foram detectados. Isso indica que parte do enxofre removido (6,3 mg) se encontra sob outras formas não detectadas pelo método de análise, como gás sulfídrico (H_2S) não solubilizado e enxofre elementar (S^0), formado pela utilização do $S-S^{2-}$ para redução do corante, como mostrado na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2005; VAN DER ZEE, 2002).

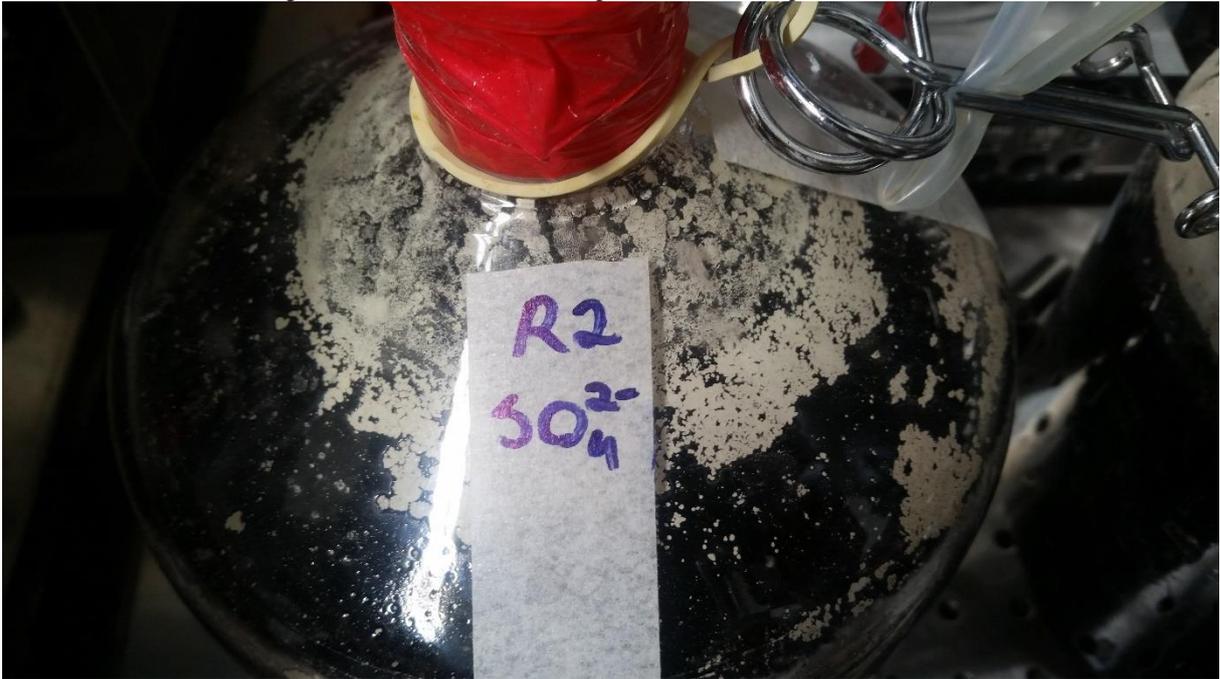
Figura 55 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.



Fonte: O Autor.

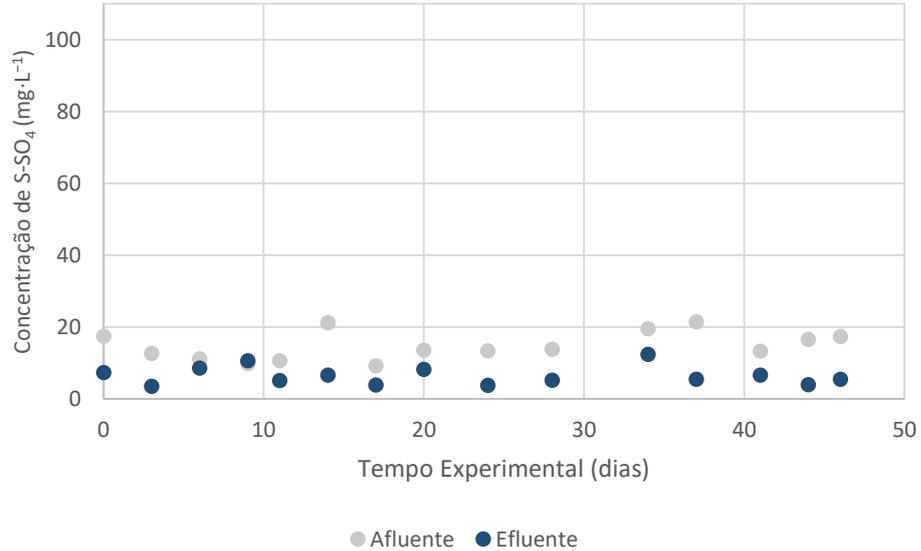
Os resultados obtidos para R2 indicam comportamento global semelhante ao de R1, embora cerca de 83 mg S-SO₄²⁻ tenham sido removidos do meio. Não se observa fase *lag* e a concentração de sulfeto detectado na fase líquida também foi muito inferior à quantidade de sulfato removido do meio, semelhante ao que ocorreu para R1. É possível que o enxofre tenha sido convertido em enxofre elementar, uma vez que havia acúmulo significativo de material precipitado no meio (Figura 56) ou que tenha sido liberado para a fase gasosa na forma de H₂S, uma vez que o pH do efluente de R2 (7,24 a 7,8) era favorável para tal liberação. Como o H₂S é um ácido fraco com constantes de ionização $K_{a1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ($H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$) e $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ ($HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$), a um pH próximo da neutralidade, as quantidades de sulfeto nas formas H₂S e HS⁻ são equivalentes (Figura 10) (HOLMER; HASLER-SHEETAL, 2014). A velocidade em que o H₂S é liberado da fase aquosa é regulada pela Lei de Henry, e dependerá da temperatura e pH do meio (MAJER; SEDLBAUER; BERGIN, 2008). A rota de conversão de sulfeto para enxofre elementar é aeróbia e pode ter ocorrido a partir da entrada de pequenas quantidades de oxigênio no meio a cada nova alimentação (potencial redox do afluente em torno de 13,81 mV, Tabela 13). Estudos mostram que para concentrações de oxigênio de até 0,1 mg·L⁻¹ há favorecimento da oxidação de sulfeto a sulfato (JANSSEN *et al.*, 1995).

Figura 56 – Reator 2, com composto sólido na superfície interna.



Fonte: O Autor.

Figura 57 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.

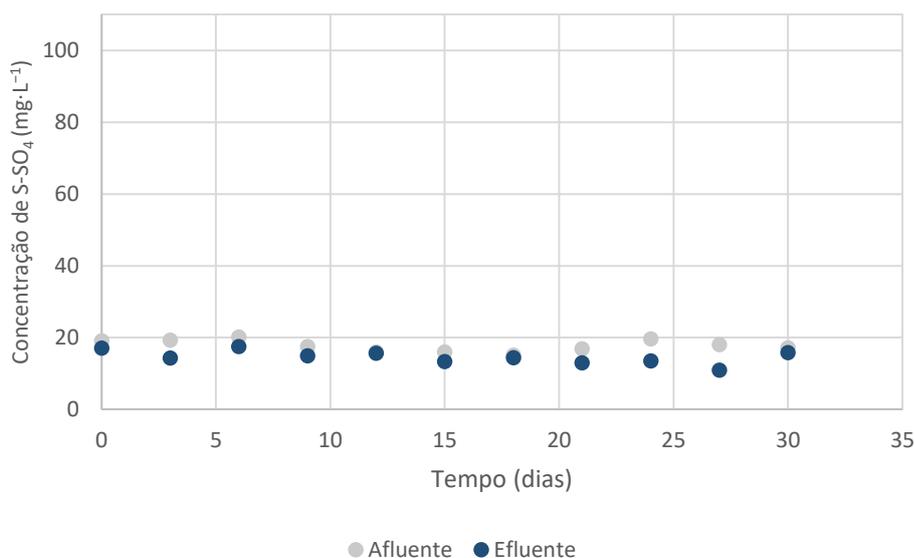


Fonte: O Autor.

A remoção de sulfato observada para R3 foi menor que a observada em R1. A única diferença entre os reatores 1 e 3 é a concentração de sulfeto no afluente, que é em torno de 1 mg $S-S^{2-} \cdot L^{-1}$ para R1 e 17 mg $S-S^{2-} \cdot L^{-1}$ para R3.

UTGIKAR *et al.* (2002) mostraram a possibilidade de inibição da atividade das bactérias redutoras de sulfato pela produção de sulfetos metálicos. De acordo com este trabalho os sulfetos metálicos formados devido à reação entre os metais dissolvidos e o sulfeto atuam como barreiras impedindo o acesso dos reagentes às enzimas. Estes sulfetos metálicos podem ter inibido a remoção de sulfato em R3.

Figura 58 – Dados de concentração de íons sulfato, obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.



Fonte: O Autor.

No caso de R4, verifica-se a menor eficiência de remoção de sulfato (17%) e deve ter sido ocasionada pela menor disponibilidade de elétrons no meio, uma vez que o sulfeto era a única fonte de doadores de elétrons disponível no meio líquido. A redução quimiolitotrófica do sulfato é reportada para uso de hidrogênio como doador de elétrons (BUTLIN; ADAMS, 1947; SÁEZ-NAVARRETE *et al.*, 2012). Não é reportada a redução quimiolitotrófica do sulfato utilizando o sulfeto como doador de elétrons.

6.2.1.4 Íons Sulfeto

Na Tabela 17 são mostrados os valores médios para as concentrações de íons sulfeto, obtidos durante o período de monitoramento dos reatores.

Tabela 17 – Valores médios de concentração (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obtidos para o íon sulfeto, durante o período do monitoramento dos reatores.

S^{2-}	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
Afluente	1 ($\pm 0,8$)	1 (± 1)	17 (± 6)	29,12 (± 2)
Efluente	1 ($\pm 0,9$)	11 (± 1)	15 (± 10)	0,99 ($\pm 0,8$)

Pode-se verificar que, nos Reatores 1 e 3, praticamente não há alteração na concentração média de íons sulfeto entre os valores médios do afluente e efluente. No caso de R3, os valores médios de 17 e 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ detectados no afluente e efluente, respectivamente, não são representativos do que ocorria diariamente no reator. Quando se adicionava solução estoque de sulfeto de sódio à solução de alimentação dos reatores, havia um consumo inicial imediato dos íons sulfeto que acabavam reduzindo quimicamente as ligações azo do corante *DB22*, antes do afluente entrar em R3. Esse comportamento é ilustrado na Figura 59, que traz imagens da solução de alimentação dos Reatores 1, 2 e 3. Observa-se que o corante não foi reduzido quimicamente no afluente de R1 e de R2, por exemplo, enquanto que em R3, o afluente já estava bem clarificado, indicando a ocorrência de redução química do corante *DB22*, antes mesmo da solução entrar no reator, conforme Equação 3.

Figura 59 – Alteração visual observada para o afluente de R3 e comparação com os afluentes dos Reatores 1 e 2.



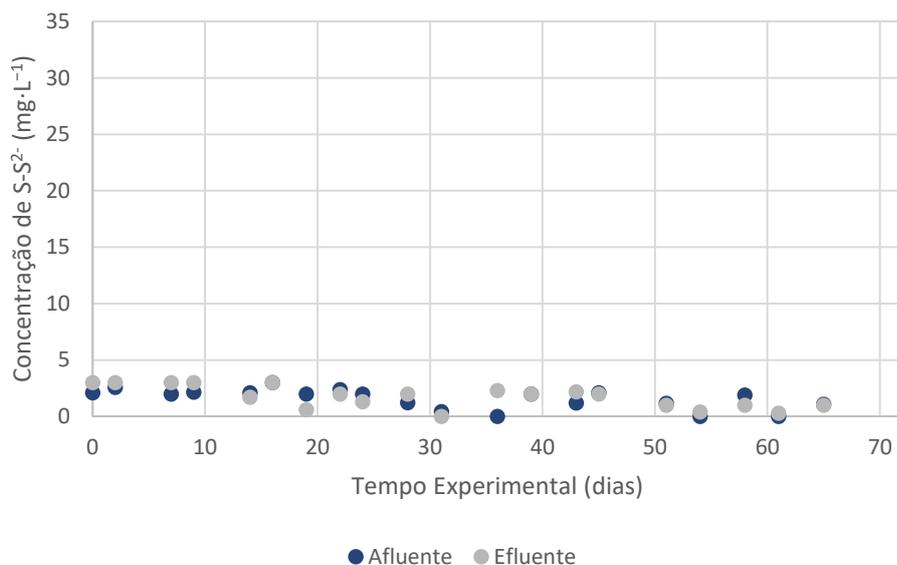
Fonte: O Autor.

Este problema foi corrigido apenas para R4, ao qual a solução estoque de sulfeto só era adicionada durante a alimentação do reator. No entanto, os testes de sulfeto medidos no afluente de R4 (29,12 $\text{mg S-S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$) também eram bem inferiores ao valor adicionado (50,00 $\text{mg S-S}^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$).

A maior eficiência média de remoção de sulfeto foi obtida para R4 (97%) em comparação à obtida para R3 (11%) indica possível utilização do íon sulfeto como doador de elétrons pelos microrganismos para redução do corante *DB22*.

As Figuras 60 a 63 apresentam os valores de concentração de íons sulfeto obtidos durante o período de monitoramento para os quatro reatores.

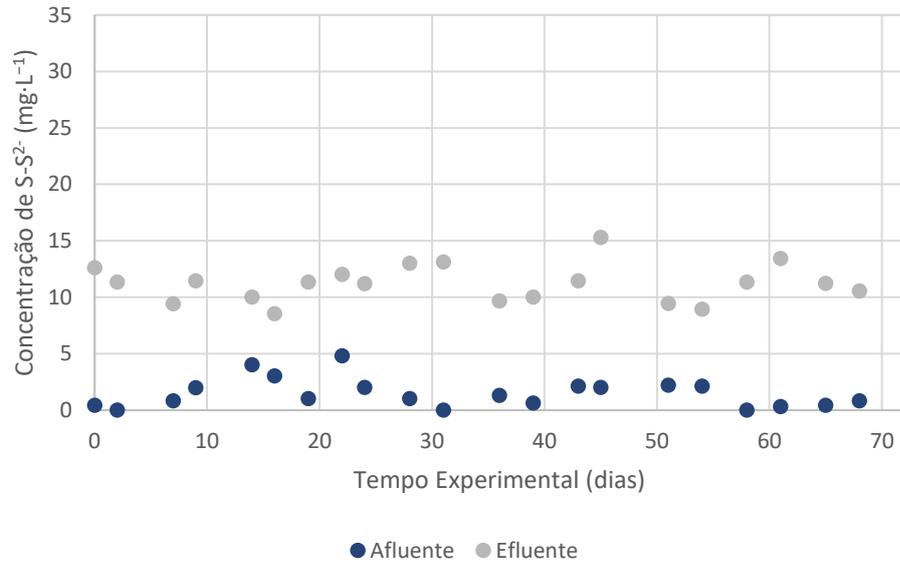
Figura 60 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R1.



Fonte: O Autor.

O teor de sulfeto detectado no efluente de R1 (Figura 60) é inferior ao que deve ter sido formado durante a redução dos 8 mg·L⁻¹ de sulfato removidos do meio (Figura 54). A detecção de valores inferiores de sulfeto deve estar relacionada com a conversão dos íons sulfeto formados a espécies não detectadas pelo método, como enxofre elementar (S^0) e gás sulfídrico (H_2S) não dissolvido.

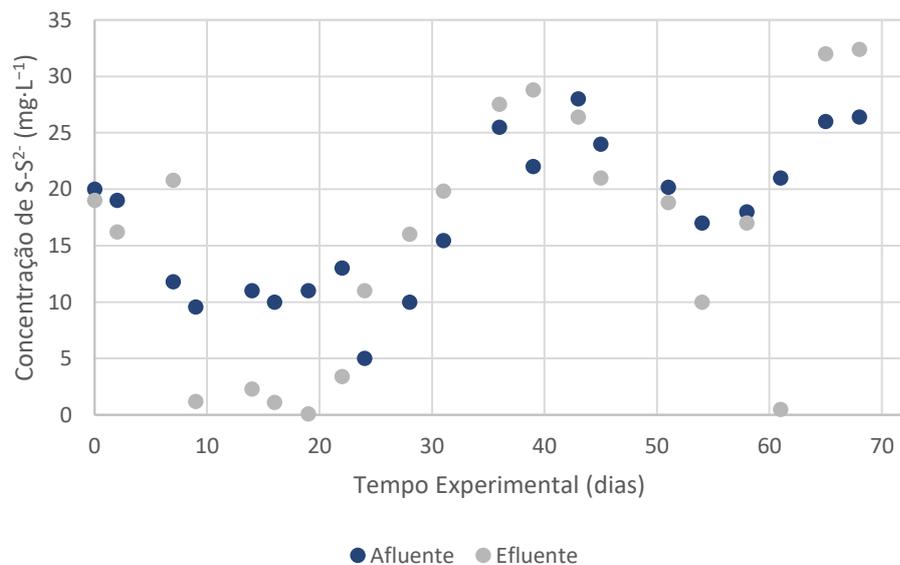
Figura 61 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R2.



Fonte: O Autor.

Em R2 verificou-se uma remoção média de cerca de $83 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta espécie foi convertida à formas mais reduzidas como o sulfeto. No efluente deste reator foi encontrado apenas $11 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, totalizando um consumo de $72 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (sulfeto biogênico), que podem ter sido utilizados, em parte, para redução do corante *DB22* e o restante convertido a enxofre elementar (Figura 56) ou liberado na forma de H_2S no biogás. Para redução de $65 \text{ mg de DB22} \cdot \text{L}^{-1}$ são necessários $15,6 \text{ mg S-S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$.

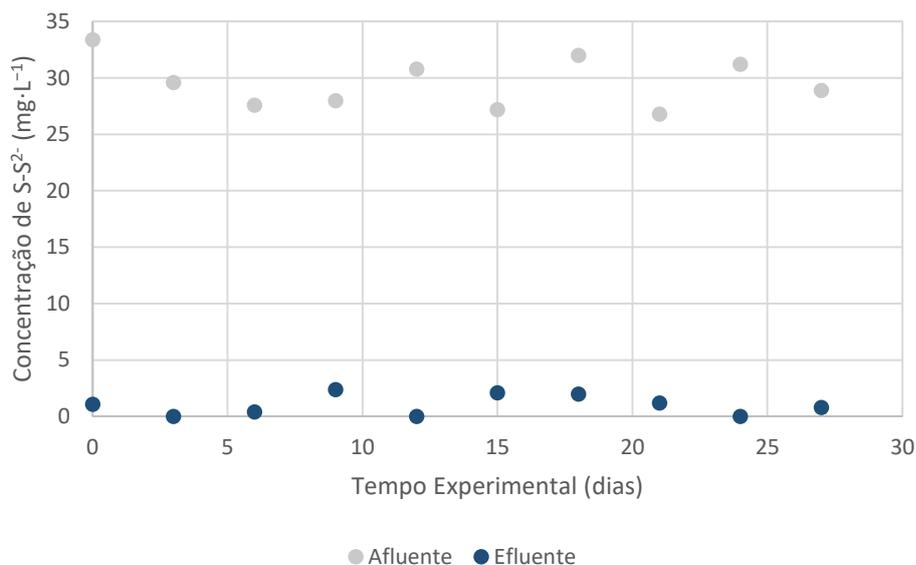
Figura 62 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R3.



Fonte: O Autor.

O comportamento dos teores de sulfeto em R3 obtidos ao longo do período do experimento (Figura 62) indicam que, provavelmente, a única contribuição do sulfeto nesse reator esteve associada à redução química inicial. Praticamente não houve mudança no teor de sulfeto entre as amostras do afluente e do efluente ao R3 ao longo do período experimental, principalmente a partir do 30º dia de operação de R3.

Figura 63 – Dados de concentração de íons sulfeto, obtidos durante a etapa de monitoramento para R4.



Fonte: O Autor.

Os dados de monitoramento de sulfeto em R4 (Figura 63) indicam o que havia sido comentado anteriormente, este íon desempenha função adicional que é a doação de elétrons para redução biótica do corante *DB22*.

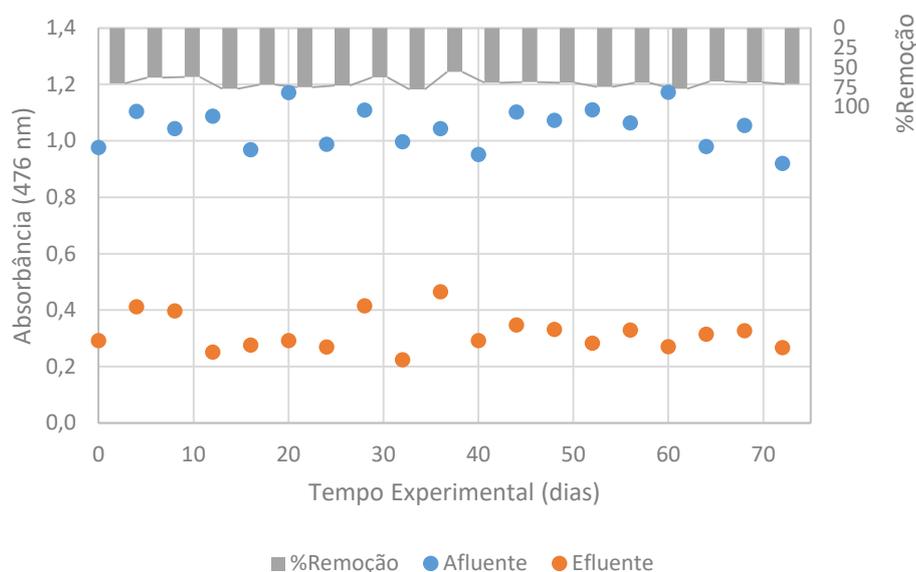
6.2.1.5 Remoção de Corante e Geração de Subprodutos

Para determinar a remoção de *DB22* e, conseqüente, surgimento de subprodutos de degradação, foram realizadas análises do espectro de absorção UV-Visível na faixa de 190 a 800 nm. Os espectros de varreduras obtidos durante a etapa de monitoramento são apresentados e discutidos a seguir.

6.2.1.5.1 Reator 1

A Figura 64, mostra a variação da absorbância, em 476 nm (faixa de máxima absorção para o corante *DB22*), para afluente e efluente de R1 e os percentuais de remoção.

Figura 64 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R1, e percentuais de remoção.

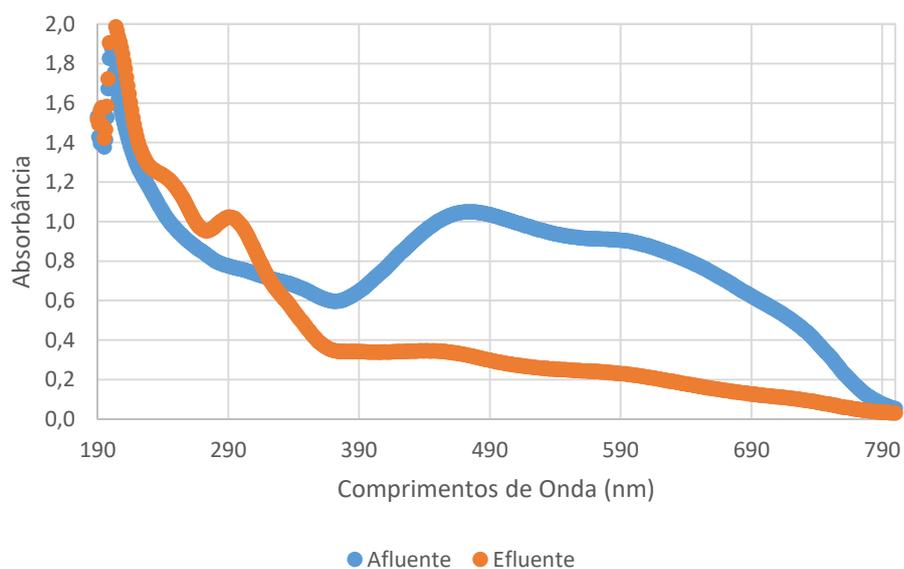


Fonte: O Autor.

Para este reator foi verificado um percentual médio de remoção de aproximadamente 70%, e o comportamento estável foi alcançado após cerca de 40 dias de operação.

A Figura 65, mostra o perfil obtido do espectro de varredura de 190 a 800 nm, para afluente e efluente de R1. Pode ser observado que existem duas regiões distintas no gráfico, separadas pelo cruzamento das curvas para afluente e efluente, o perfil observado é formado pela degradação do corante e produção de aminas aromáticas. É possível verificar no perfil obtido (Figura 65) que, no pico máximo de absorção do corante, em torno de 476 nm, há uma diminuição da absorbância média obtida, indicando 69% de eficiência de remoção de cor em R1.

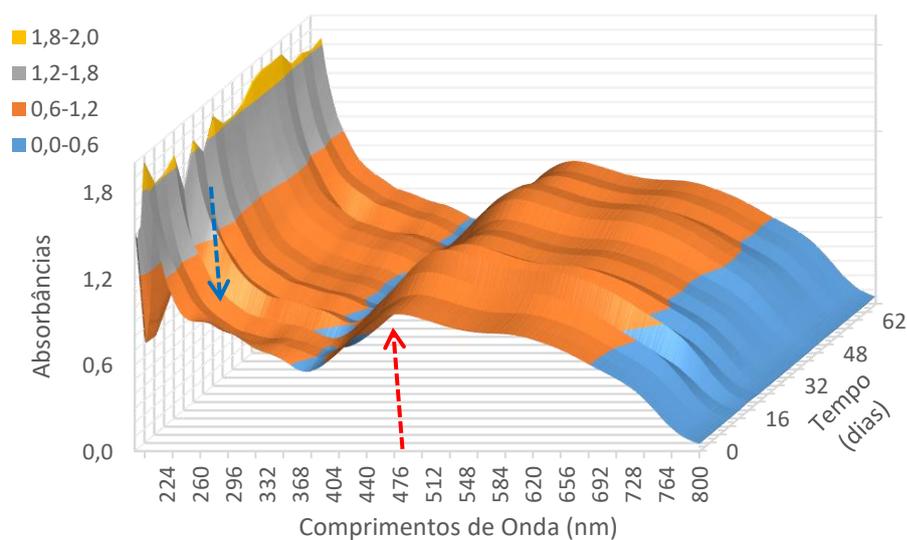
Figura 65 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R1.



Fonte: O Autor.

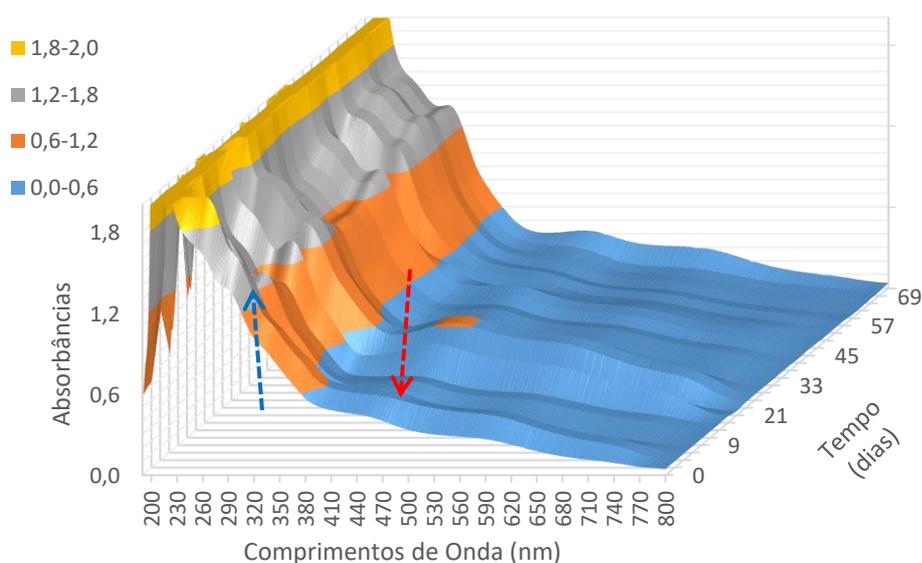
Buscando verificar o comportamento dos reatores com relação à degradação de corante e formação de subprodutos, durante o período de monitoramento, foram traçados gráficos de superfície com os sinais de absorbância afluente e efluente (de 290 a 800 nm) medidos em cada dia de análise (Figuras 66 e 67).

Figura 66 – Superfície de absorbâncias obtida para o afluente de R1.



Fonte: O Autor.

Figura 67 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R1.



Fonte: O Autor.

Na Figura 66, apresenta-se a superfície obtida com os espectros de varreduras de absorvâncias do afluente, medidas durante o período de monitoramento de R1. A seta vermelha indica o pico de absorção máxima do corante (476 nm) e a seta azul mostra a faixa de observação da produção de aminas aromáticas, que são detectadas entre 200 e 300 nm (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Observa-se a presença do corante no afluente (ABS média de 1,048 em 476 nm) e ausência de aminas aromáticas no afluente de R1, comportamento já esperado para amostras do afluente. Em torno de 476 nm, verifica-se a diminuição da absorção do corante, o que ressalta sua degradação. Por sua vez, em torno de 290 nm, há um aumento da absorvância, indicando a formação de subprodutos de degradação.

Em relação à formação de aminas aromáticas (comparação da Figura 66 com a Figura 67 na faixa de comprimento de onda entre 200-300 nm) observa-se que, nos dias iniciais, apesar de haver remoção da cor no pico máximo de absorção do corante, ainda não houve acúmulo considerável de aminas aromáticas. Esse fato fica mais claro para as aminas que absorvem luz em torno de 290 nm (Figura 67), que apresenta um sinal bem estruturado a partir do dia 40 de operação. Esse fato deve estar relacionado à remoção inicial de corante por adsorção (YAGUB *et al.*, 2014), o que é bem comum neste tipo de sistema.

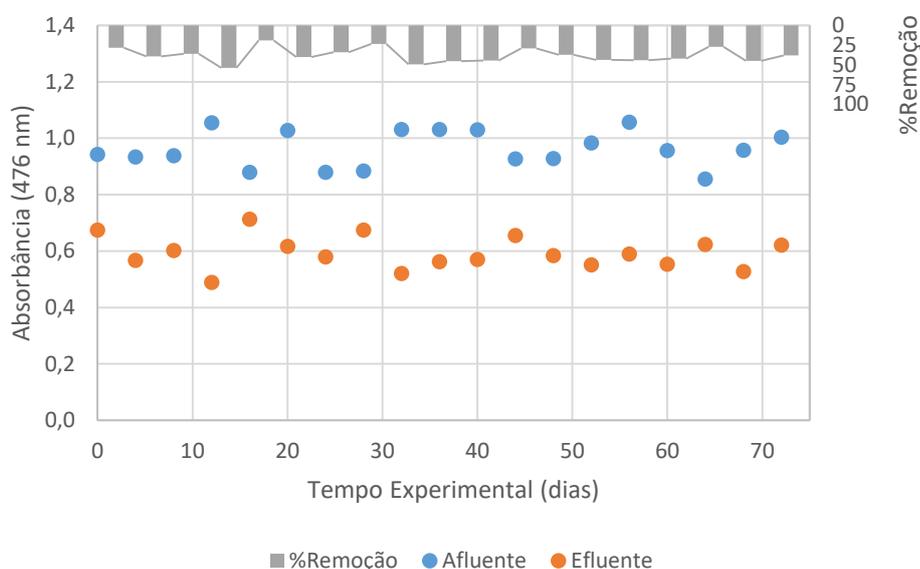
Qualitativamente, pode-se observar o aumento da produção destas aminas a medida que aumenta o tempo experimental, o que indica a adaptação da população microbiana em remover o corante *DB22* em R1, com produção e acúmulo de aminas aromáticas. Desta forma,

pode-se afirmar que a remoção de corante *DB22* em R1 ocorreu por vias biológicas, sendo o etanol o doador de elétrons (GAVAZZA *et al.*, 2004).

6.2.1.5.2 Reator 2

A Figura 68, mostra a variação da absorbância, em 476 nm, para afluente e efluente de R2 e os percentuais de remoção.

Figura 68 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R2, e percentuais de remoção.

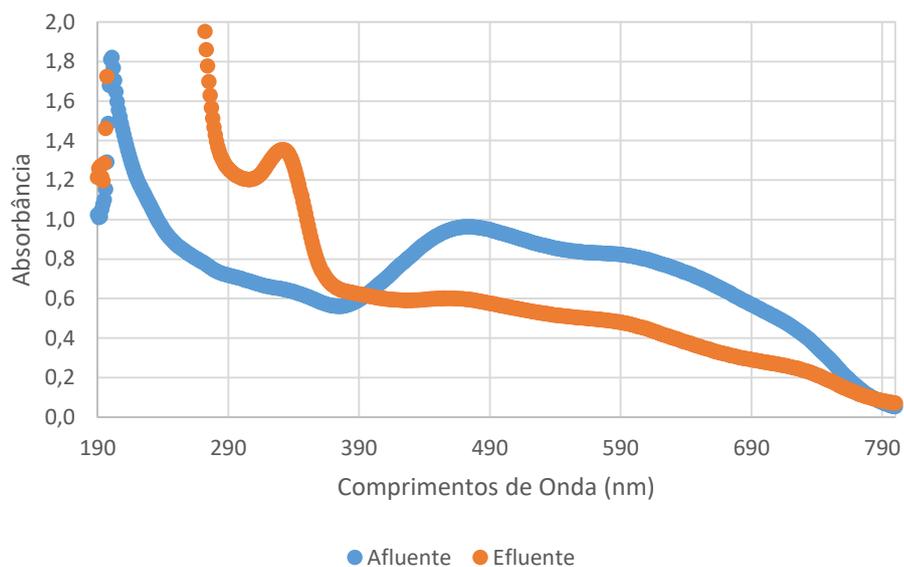


Fonte: O Autor.

Para este reator foi obtida uma taxa de remoção de 38%. Cerca de 2 vezes menor que o verificado para R1. Ainda que as taxas de remoção de DQO destes reatores tenham sido próximas, o efeito da “competição” com os íons sulfato foi inibidor para degradação do corante.

Na Figura 69 são mostrados os valores médios obtidos para as varreduras, durante o monitoramento, para R2. Verifica-se, na Figura 69, a alteração no valor médio do pico de produção de aminas aromáticas ao comparar com o observado para R1 (Figura 65). Além disso, as absorbâncias em torno de 250 nm, que para R1 estão dentro da faixa de observação da produção de aminas aromáticas (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004), para R2 encontram-se com valores acima de 2. Estes valores de absorbância mostram interferência nesta faixa (250 nm) para R2.

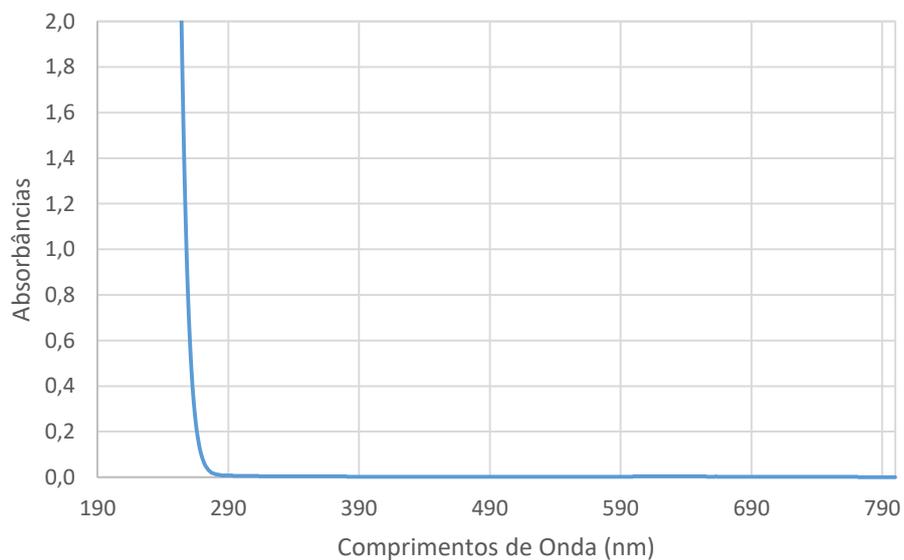
Figura 69 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R2.



Fonte: O Autor.

Uma possível explicação para estes valores é a interferência dos íons sulfeto formados no meio. Para verificar esta hipótese, foi realizada uma varredura de 190 a 800 nm de uma solução aquosa de sulfeto de sódio. O resultado desta varredura é mostrado na Figura 70.

Figura 70 – Espectro de varredura na região UV-VIS obtido para uma solução aquosa de sulfeto de sódio.

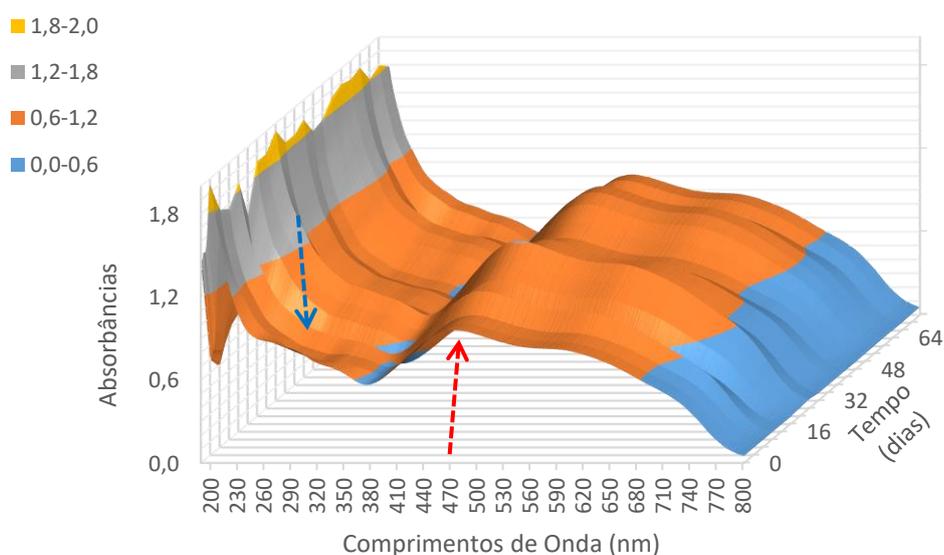


Fonte: O Autor.

O gráfico da Figura 70, deixa claro que os íons sulfeto são importantes interferentes na análise qualitativa da produção de aminas aromáticas, absorvendo na região do UV. Aminas que absorvem luz UV em comprimentos de onda próximos ou menores que 257 nm, podem ser mascaradas por estes íons, devendo, deste modo, ser analisadas com cautela.

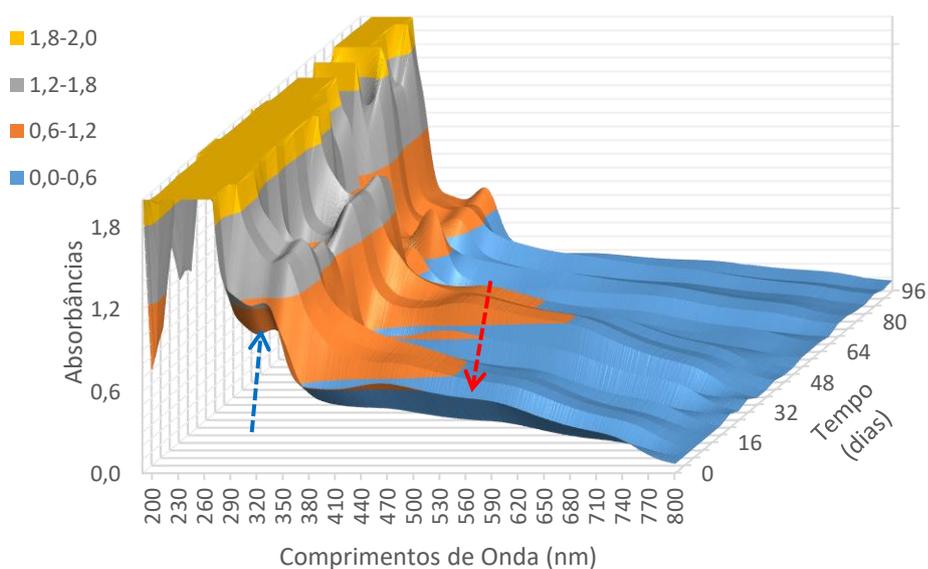
Nos gráficos das Figuras 71 e 72, são mostradas as superfícies de absorbâncias, obtidas nas varreduras realizadas durante o período de monitoramento, para R2.

Figura 71 - Superfície de absorbâncias obtida para o afluente de R2.



Fonte: O Autor.

Figura 72 - Superfície de absorbâncias obtida para o efluente de R2.



Fonte: O Autor.

Observa-se uma redução da absorção em torno de 476 nm, o que mostra a degradação do corante durante o processo. Para a faixa de aminas aromáticas, observa-se um aumento das absorbâncias no efluente. Porém nos dias finais de operação do reator há uma redução nas absorbâncias medidas. Uma possível motivação para esta redução seria a toxicidade ao sulfeto gerado no reator.

Outro fato a ser observado nas Figuras 71 e 72 é a faixa de produção de aminas aromáticas que em R1 situa-se em torno de 290 nm e para R2, em torno de 330 nm (Figura 72). Esta mudança de absorção mostra uma possível alteração na natureza dos grupos amina formados. Este fenômeno de deslocamento do sinal de absorção para maiores comprimentos de onda (efeito batocrômico) (REUSCH, 2016) pode ser ocasionado, dentre outros fatores, por uma maior conjugação (ligações duplas alternadas), na estrutura das espécies formadas ou pela presença de grupos que favorecem este efeito. Estas estruturas de maior conjugação podem ser provenientes de uma degradação parcial do corante *DB22*, onde nem todas as ligações azo foram degradadas. Vale a pena observar que a formação de compostos que absorvem luz em 290 nm diminuiu no final do período operacional (a partir de 50 dias de operação). Esse comportamento reforça a hipótese de degradação parcial do *DB22* no início da operação (entre os dias 6 e 50), cujos produtos intermediários parecem ter sido degradados a partir do 50º dia de operação. Ainda merece destaque o fato de que a duração da fase *lag* para produção de aminas aromáticas que em R1 foi de 54 dias (Figura 67), em R2 foi mais curta, apenas 6 dias (Figura 72).

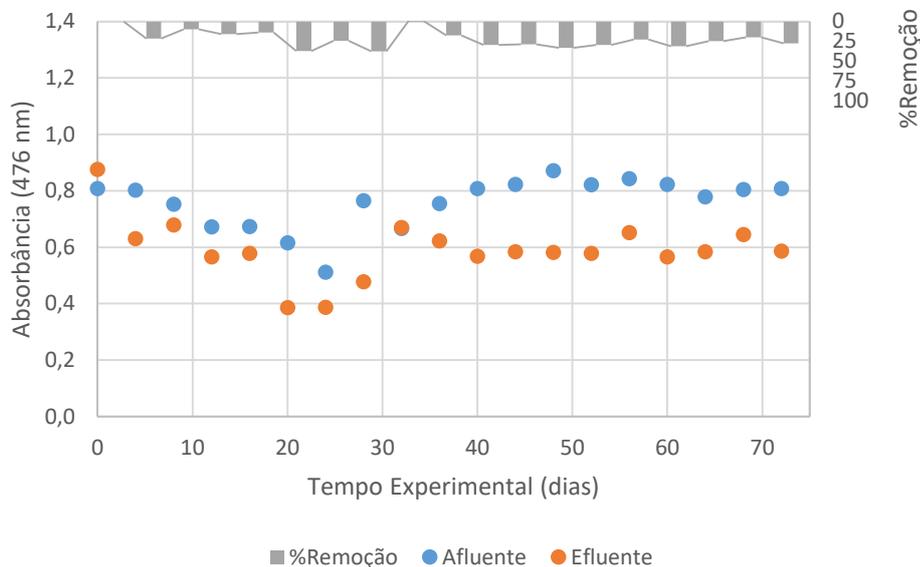
É importante observar que a remoção de *DB22* em si foi menor em R2 (38% - Figura 68) do que em R1 (69% - Figura 64). Desta forma, é possível afirmar que a presença de 300 mg·L⁻¹ de sulfato em R2 de alguma forma alterou o comportamento de remoção de *DB22* nesse reator. Essa alteração é refletida em menor remoção de *DB22*, degradação incompleta das ligações azo de R2, e acúmulo de aminas aromáticas distintas em R2 e em R1.

6.2.1.5.3 Reator 3

A Figura 73, mostra a absorbância média, em 476 nm, para o afluente e efluente de R3 e os percentuais de remoção de *DB22*. Fica claro que a maior remoção de *DB22* ocorre por redução química antes do afluente entrar no reator, uma vez que a absorbância média em 476 nm no afluente foi igual a 1,048 em R1 (Figura 65), 0,963 em R2 (Figura 69) e 0,758 em R3 (Figura 74). A ABS média para o efluente de R3 foi igual a 0,590, indicando certa inibição da

atividade dos microrganismos redutores de *DB22* na presença de sulfeto, uma vez que não havia limitação do doador de elétrons, o que reforça a natureza metanogênica desse reator.

Figura 73 – Absorbâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R3, e percentuais de remoção.



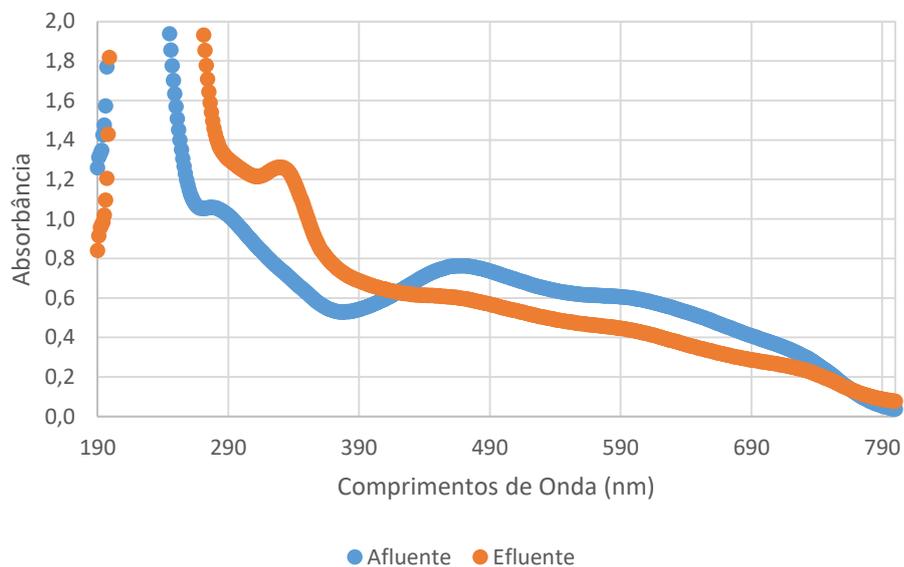
Fonte: O Autor.

Para R3 é possível observar certa tendência de formação de aminas aromáticas no afluente, em 290 nm (Figura 74). No efluente de R3, assim como no caso do efluente de R2, se observa acúmulo de compostos em 330 nm (Figuras 75 e 76), o qual indica que a degradação incompleta das ligações azo esteja relacionada ao sulfeto (em R3 sulfeto adicionado como produto químico e em R2, sulfeto biogênico) e não necessariamente ao sulfato, como superficialmente indicariam os resultados obtidos em R2. A presença dos íons sulfeto altera a forma como os microrganismos degradam o corante, e modificam a natureza dos grupos amina formados. No entanto, os resultados obtidos até o momento, não nos permitem inferir se tal alteração é resultante de uma inibição (ou alteração/ajuste) da atividade microbiana ou se é resultante de reação química.

O percentual médio de remoção de *DB22* verificado para R3 foi de 22%. Considerando os dados de absorbância do afluente de R1 como sendo a absorbância devida ao corante sem interferência de íons sulfeto, ou seja, com 0% de remoção química, pode-se calcular a porcentagem média de remoção química para os reatores 2 e 3, tendo sido obtidas eficiência química de 8% (ABS média de 1,048 no afluente de R1 e de 0,963 no afluente de R2) e 28% (ABS média de 1,048 no afluente de R1 e de 0,758 no afluente de R3),

respectivamente. Desta forma, do total de corante removido em R3 (0,458 ABS), 63% ocorreu por via química, enquanto apenas 37% ocorreu por via biológica.

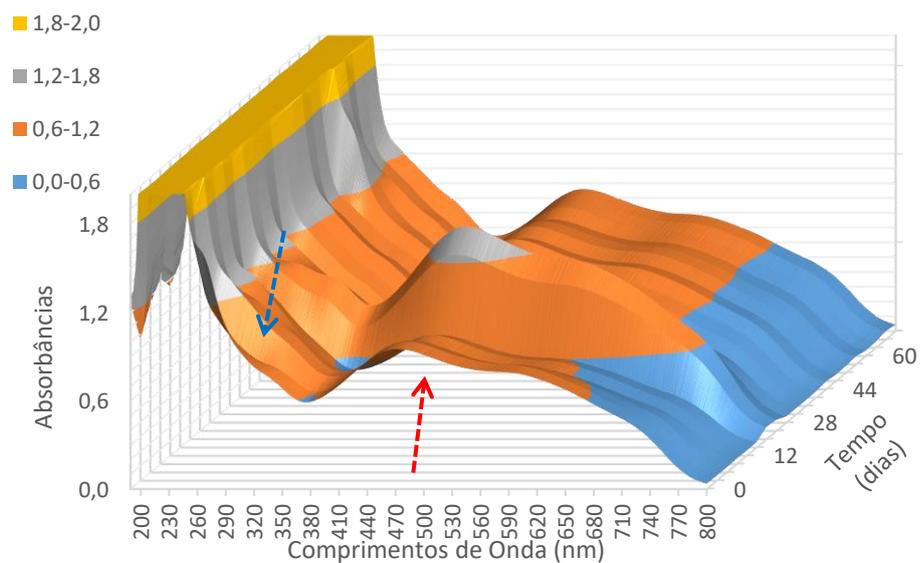
Figura 74 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R3.



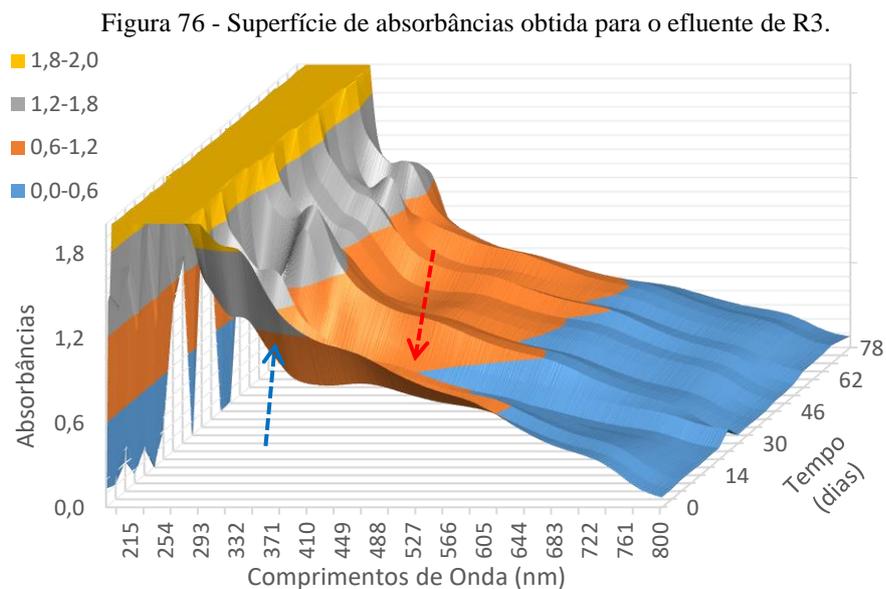
Fonte: O Autor.

Os gráficos da Figura 75 e da Figura 76 mostram as superfícies obtidas para as varreduras de afluente e efluente de R3, durante todo o período de monitoramento.

Figura 75 - Superfície de absorbâncias obtida para o afluente de R3.



Fonte: O Autor.



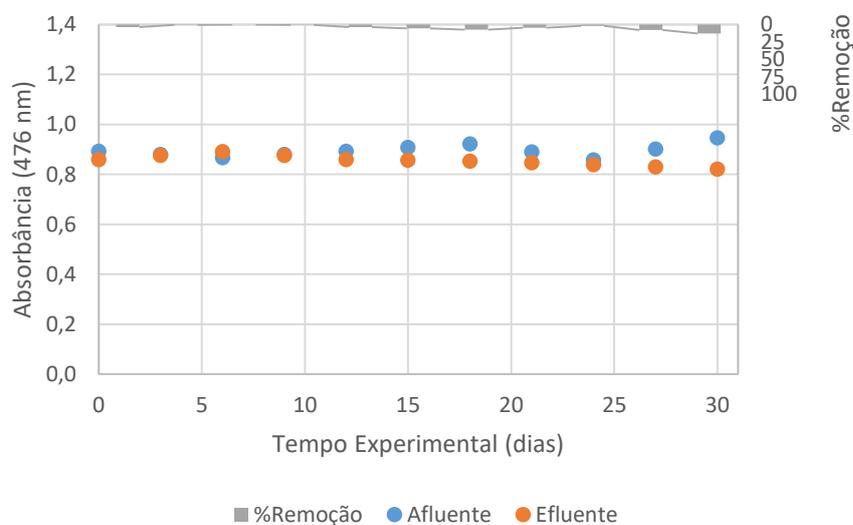
Fonte: O Autor.

Como previamente observado para os reatores 1 e 2, é possível verificar, de forma qualitativa, que ocorre degradação do corante *DB22* com produção de aminas aromáticas. Para este reator são observadas maiores flutuações no perfil de entrada e saída. Estas variações foram ocasionadas pela redução química provocada pela adição de íons sulfeto.

6.2.1.5.4 Reator 4

A Figura 77, mostra a variação da absorvância, em 476 nm, para afluente e efluente de R4 e os percentuais de remoção.

Figura 77 – Absorvâncias, em 476 nm, obtidas para afluente e efluente de R4, e percentuais de remoção.

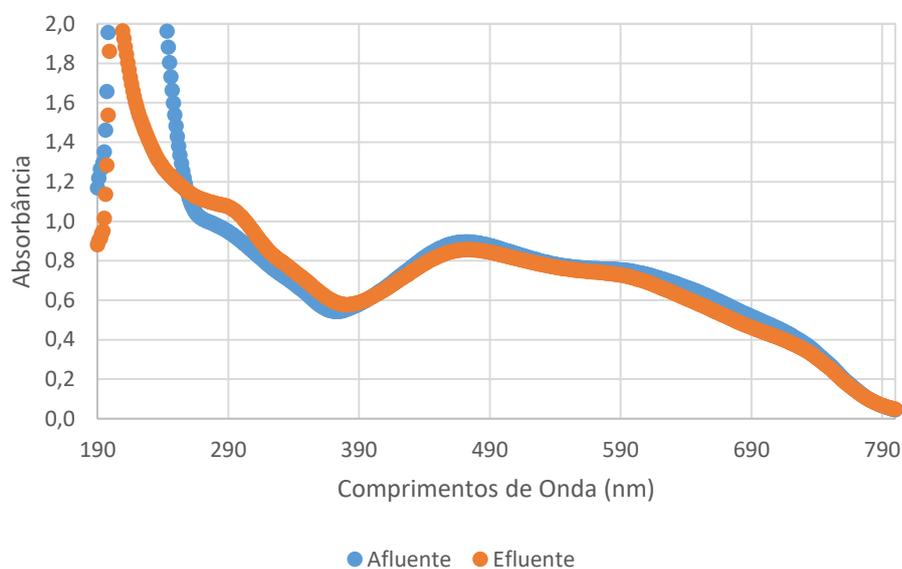


Fonte: O Autor.

Foi observada uma remoção média de *DB22* de 4%, considerando a ABS inicial detectada para o afluente deste reator. No entanto, quando se considera a ABS média em 476 obtida para R1, como a ABS afluente a R4, o cálculo da remoção química resulta em remoção prévia de 15%.

Na Figura 78 são mostrados os valores médios de absorbância, de 190 a 800 nm, para afluente e efluente, obtidos durante o período de monitoramento dos reatores.

Figura 78 – Valores médios de obtidos para varreduras de afluente e efluente de R4.

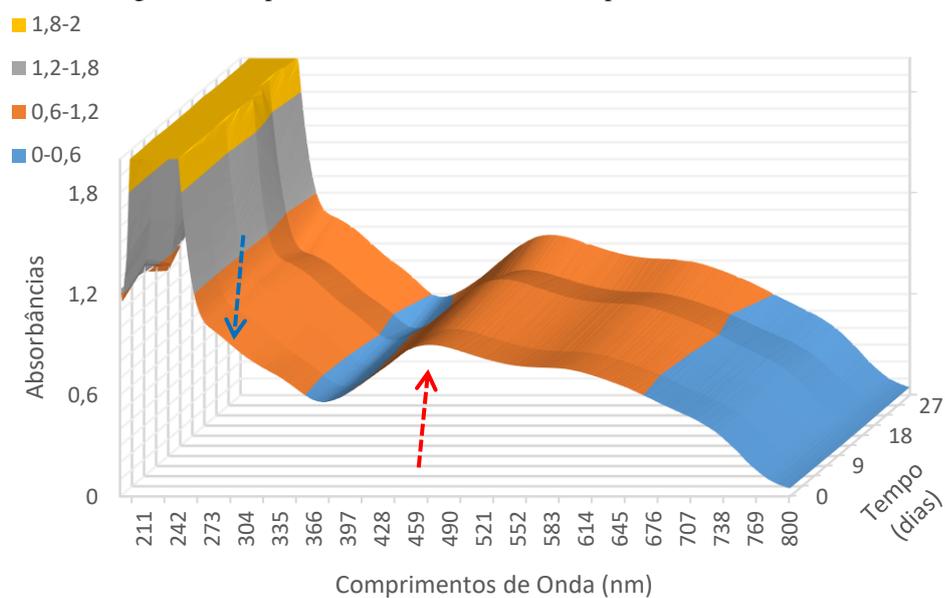


Fonte: O Autor.

É importante observar ainda que as aminas aromáticas detectadas no afluente e efluente de R4 também absorvem luz em 290 nm (Figura 78). Esse resultado indica que os compostos que absorvem luz em 330 nm, detectados no efluente dos reatores 2 e 3, são provenientes da redução do corante azo por elétrons provenientes da matéria orgânica. Ou ainda, a presença de sulfeto em R2 (biogênico) e em R3 (químico) interferiu na atividade metabólica de microrganismos que fazem a redução quimiorganotrófica do corante azo *DB22*.

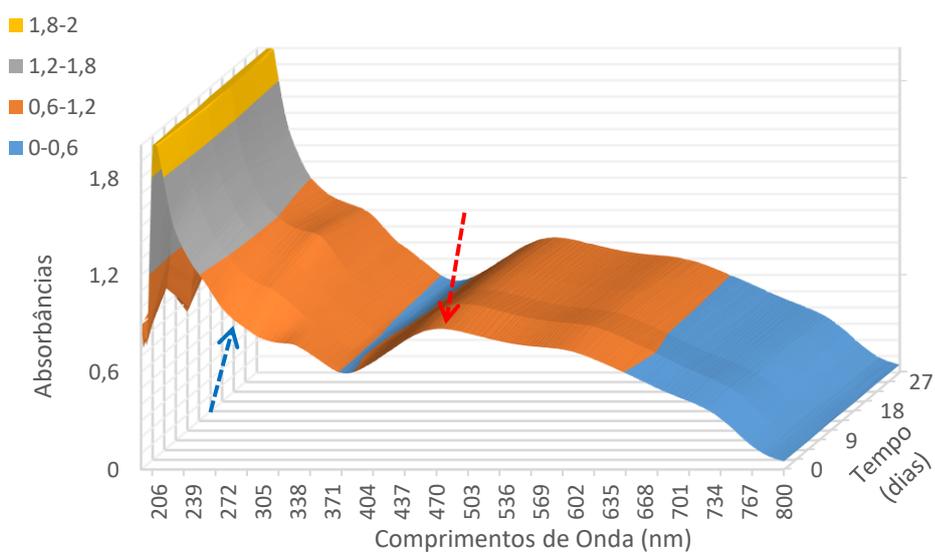
Nos gráficos da Figura 79 e Figura 80, são mostradas as superfícies de absorbâncias do afluente e efluente obtidas para R4.

Figura 79 - Superfície de absorvâncias obtida para o afluente de R4.



Fonte: O Autor.

Figura 80 - Superfície de absorvâncias obtida para o efluente de R4.



Fonte: O Autor.

Observa-se pequena remoção de corante para este reator, seguida por sensível produção de aminas aromáticas (Figura 79 e Figura 80), que estabiliza nos últimos dias de operação.

6.2.2 Perfis Temporais

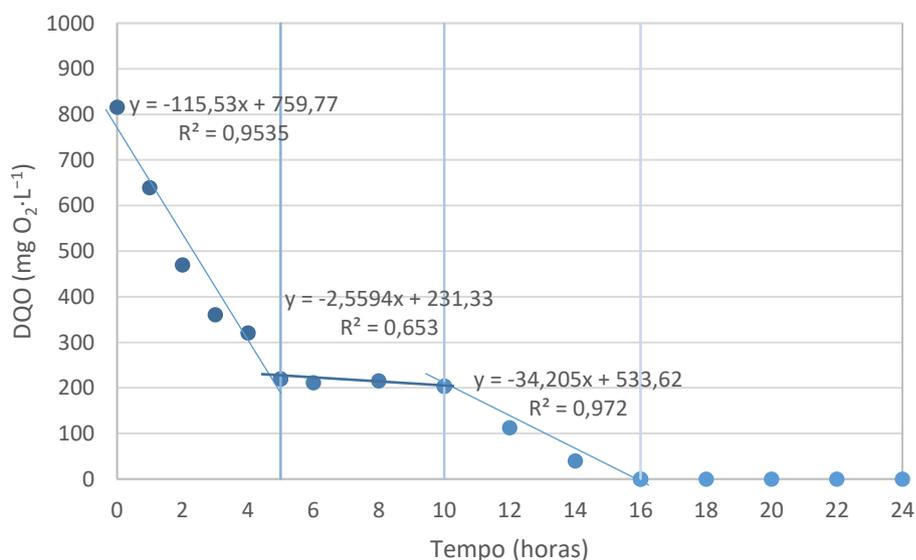
Após atingido comportamento estável dos 4 reatores, foi realizado um perfil temporal com coleta de amostras em intervalos de tempo regulares ao longo de um ciclo de batelada. Os resultados obtidos são mostrados a seguir.

6.2.2.1 Reator 1

Nos gráficos das Figuras 81 a 87, são mostrados os dados obtidos nas análises para o tempo de um ciclo de R1.

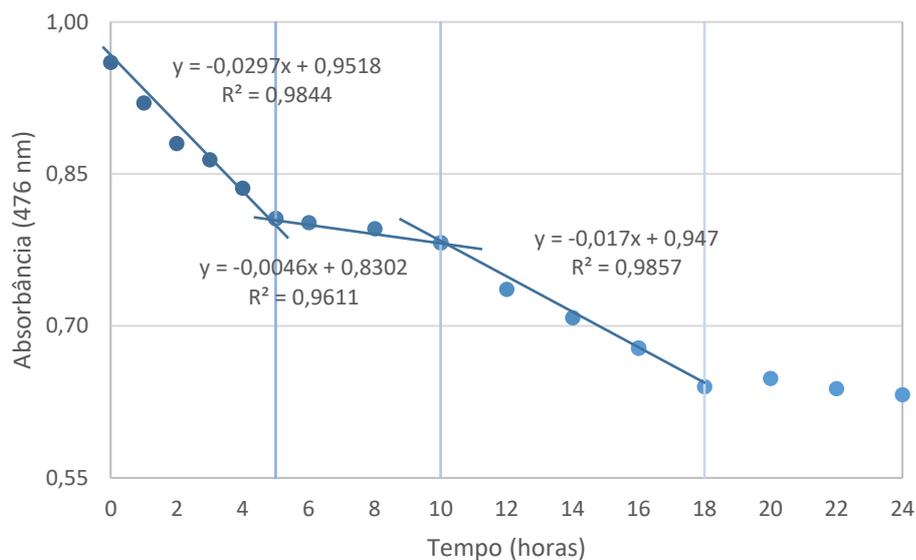
Pelos gráficos da Figura 81 e da Figura 82, fica claro a relação entre o consumo de DQO e a degradação do corante *DB22*, quando maiores velocidades de degradação de corante coincidem com as maiores velocidades de consumo da DQO. Durante as 5 primeiras horas do ciclo a DQO é degradada com uma constante, k de ordem zero aparente, de $115,53 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto o corante é degradado (em termos de absorbância) a uma taxa de $0,0297 \text{ h}^{-1}$ (reação de ordem zero aparente). Após isso, nas 5 horas seguintes há uma diminuição das velocidades, para estes dois parâmetros analisados.

Figura 81 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R1.



Fonte: O Autor.

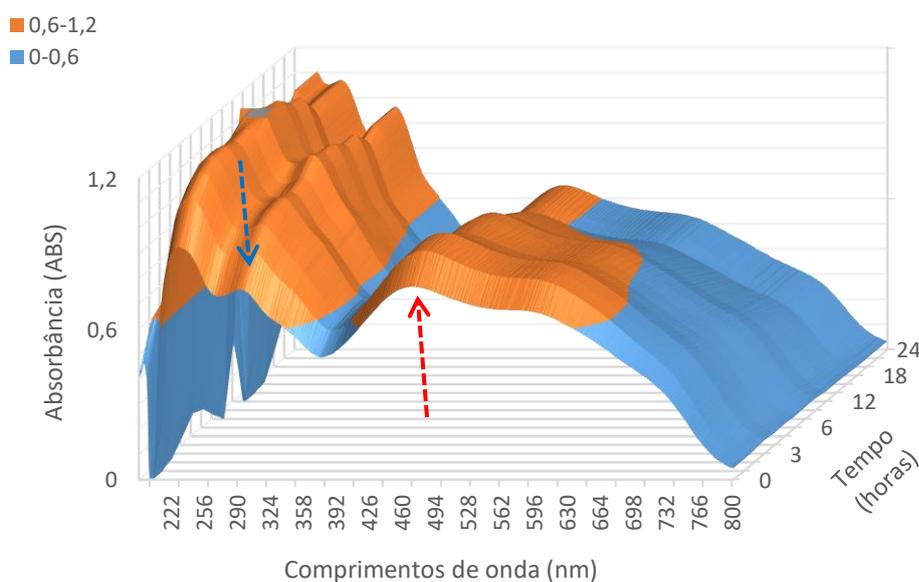
Figura 82 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R1.



Fonte: O Autor.

A velocidade, para o consumo de DQO, é diminuída em 45 vezes (k , de $2,56 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) entre o tempo de reação de 5 até 10 horas, enquanto que a taxa de degradação do corante sofre diminuição em aproximadamente 6 vezes (k , de $0,0046 \text{ h}^{-1}$). A partir de 10 horas de operação as constantes cinéticas de ambos os processos voltam a aumentar (k , de $34,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e $0,017 \text{ h}^{-1}$, para DQO e corante, respectivamente) até o consumo completo da DQO e fim da degradação do corante, em 16 horas.

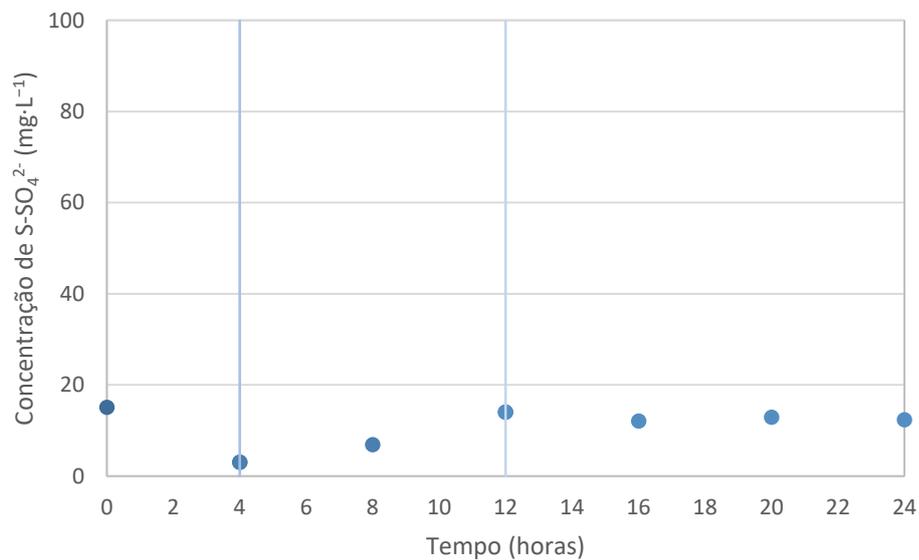
Figura 83 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R1.



Fonte: O Autor.

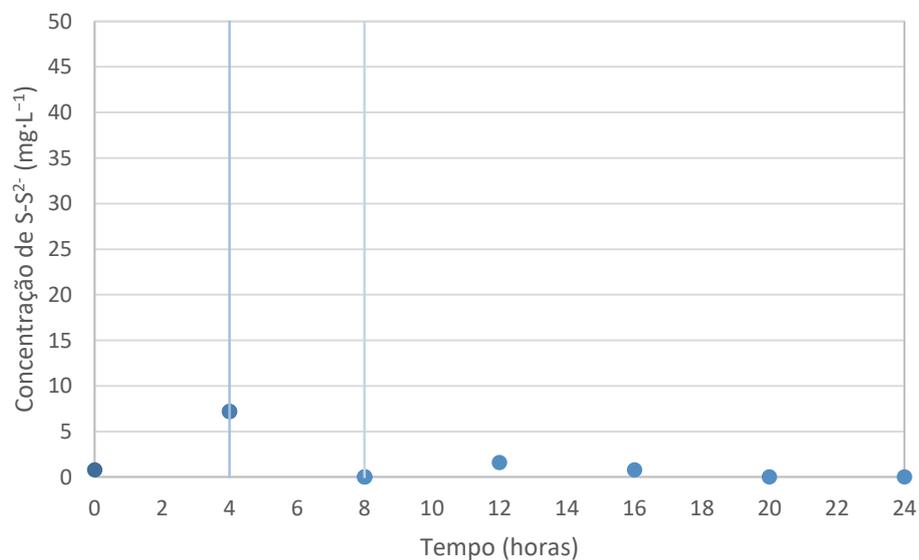
Na Figura 83, pode-se observar que a degradação do corante *DB22* ocorre com produção de aminas aromáticas que absorvem luz em 290 nm, como previamente observado durante o monitoramento de R1.

Figura 84 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R1.



Fonte: O Autor.

Figura 85 – Perfil de concentração de íons sulfeto ($S-S^{2-}$) em $mg \cdot L^{-1}$ versus tempo em horas para o ciclo R1. O eixo Y varia de 0 a 50 em incrementos de 5. O eixo X varia de 0 a 24 em incrementos de 2. Os pontos de dados são: (0, 1), (4, 7), (8, 0), (12, 2), (16, 1), (20, 0), (24, 0). Linhas verticais azuis estão presentes em 4 e 8 horas.



Fonte: O Autor.

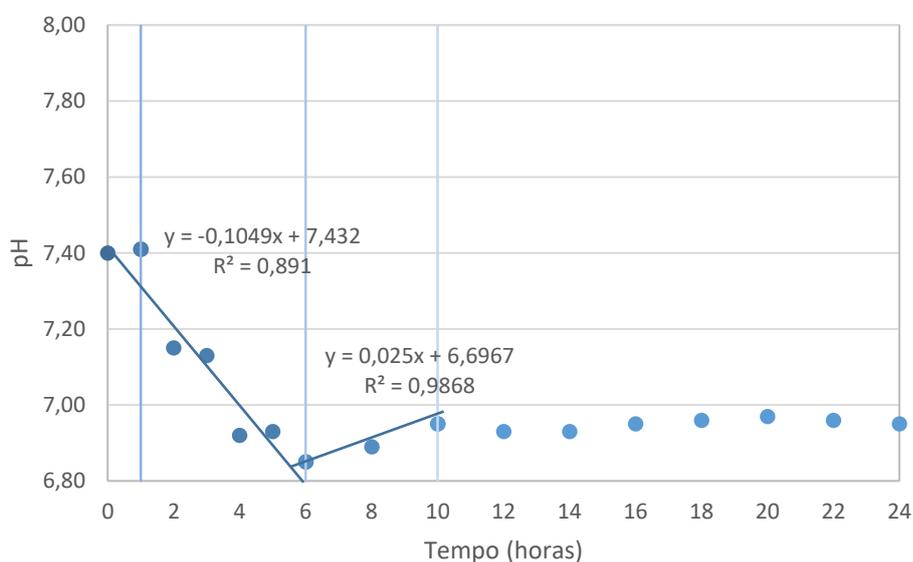
Apesar de não ter sido possível observar a cinética inicial para os íons sulfato e sulfeto, em decorrência do uso de maior intervalo entre as análises (4 horas), é possível verificar

que nas primeiras quatro horas a concentração inicial de íons sulfato cai (Figura 84) e começa a ser produzido íons sulfeto (Figura 85). Uma possível explicação para a diminuição do consumo de DQO, entre 5 e 10 horas de tempo de reação, seria a utilização dos elétrons dos íons sulfeto gerados, pelos microrganismos (redução quimiolitotrófica do *DB22*) ou a inibição da atividade microbiana pelo sulfeto. Após 8 horas de experimento os íons sulfeto são consumidos por completo e, após 10 horas a DQO e o corante voltam a ser degradados em maior velocidade. Apesar disso, aqui não se observa pico de compostos em 330 nm, o que pode ser um indicativo do nível de tolerância ao sulfeto pela comunidade microbiana.

Na Figura 84, pode-se verificar que após as quatro primeiras horas de reação a concentração de íons sulfato volta a aumentar e, fica praticamente constante a partir de 12 horas de reação. Neste momento 86% da DQO adicionada foi consumida, e o restante é consumido nas duas horas seguintes com a degradação do corante.

A variação do pH (Figura 86) mostra uma diminuição no início do experimento, possivelmente gerada pela degradação da DQO e produção de ácidos. Em seguida, há um ligeiro aumento nas quatro horas seguintes.

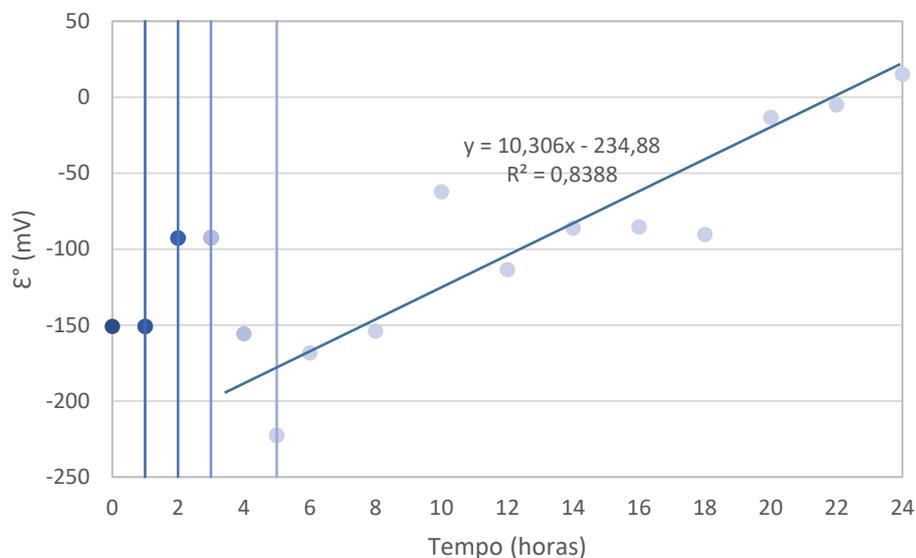
Figura 86 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R1.



Fonte: O Autor.

Além disso, é possível observar um gradativo aumento no potencial de oxirredução (Figura 87) a partir de 6 horas de ciclo, que pode ter sido ocasionado pela liberação de íons sulfato da molécula do corante.

Figura 87 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R1.



Fonte: O Autor.

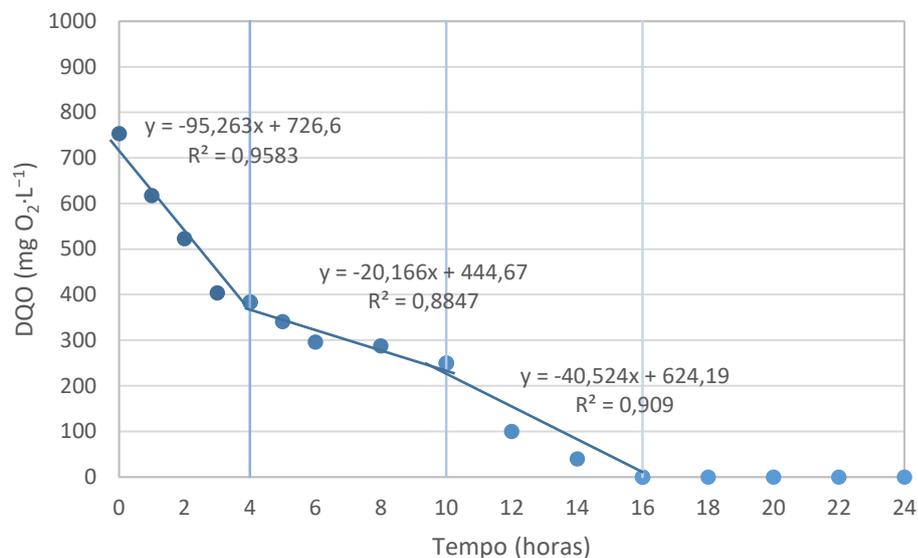
Cada miligrama de *DB22* pode liberar em torno de 0,3 miligramas de íons sulfato (Figura 16). Estes íons quando liberados na forma radicalar ($SO_4^{\cdot-}$) possuem grande potencial oxidante. Além disso, podem dar início a reações com compostos orgânicos. Podem abstrair átomos de hidrogênio de carbonos saturados, gerando instauração ou aromaticidade, e podem retirar elétrons de ânions carboxilato de moléculas neutras (GALVEZ; MALATO, 2003), como os existentes nos ácidos graxos voláteis, diminuindo sua acidez.

Provavelmente, nas horas iniciais há um equilíbrio entre os íons sulfato gerados e sua redução pelos elétrons da matéria orgânica presentes no meio (redução *in loco*). Quando a quantidade de DQO chega a 13,8% da inicial (5 horas), este equilíbrio fica prejudicado e há aumento no potencial de oxirredução do meio. Além disso, a concentração final de $S-SO_4^{2-}$ permanece cerca de $12,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para 65 mg de *DB22*, um total de 5,8 mg de $S-SO_4^{2-}$ podem ser liberados. A diferença ($7,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pode ter surgido por uma possível entrada de ar, durante as coletas de amostra (como já mostrando anteriormente).

6.2.2.2 Reator 2

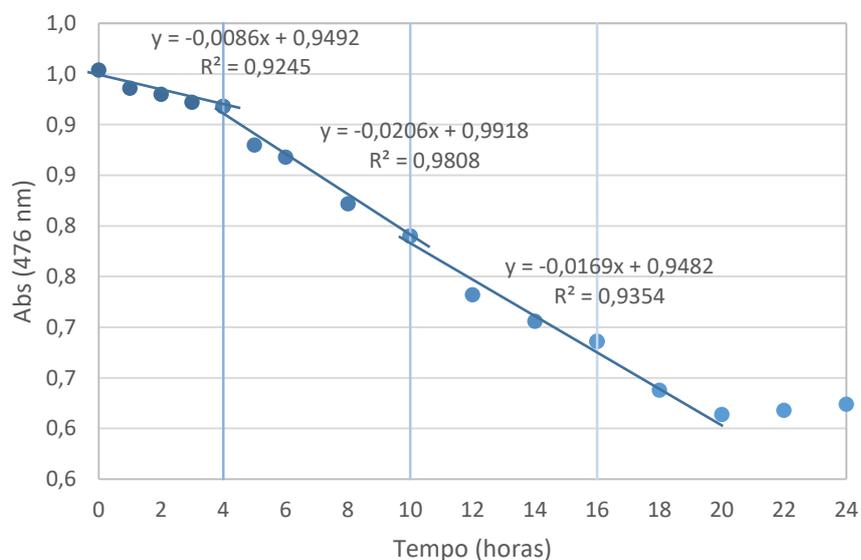
As Figuras de 88 a 94 trazem os dados obtidos nas análises para o tempo de um ciclo de R2.

Figura 88 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R2.



Fonte: O Autor.

Figura 89 – Perfil de absorvância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R2.



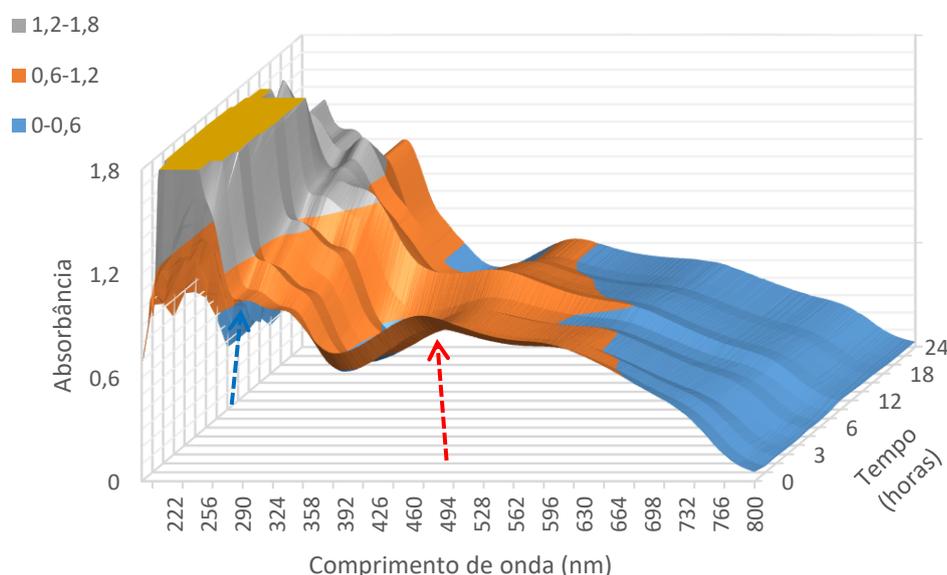
Fonte: O Autor.

Em uma análise dos gráficos nas Figuras 88, 89 e 91, podemos observar que nas 4 primeiras horas do ciclo, o corante apresenta uma baixa taxa de degradação ($k = 0,0086 \text{ h}^{-1}$) e a DQO é consumida na maior taxa observada para este ciclo de análise ($k = 95,26 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Ao mesmo tempo há uma rápida degradação dos íons sulfato neste mesmo período. Para a análise de sulfato, foi utilizado um intervalo de 4 horas que, pelos resultados obtidos,

não permitiu determinar a cinética da sua redução. Na literatura (MANU; CHAUDHARI, 2002; VISSER, 1995), tem sido relatada a “competição” pelo doador de elétrons para redução dos íons sulfato e corantes azo. Os corantes azo, em geral, possuem potencial de redução menor que dos íons sulfato e serão via secundária para a transferência dos elétrons.

Na Figura 90, pode-se observar a degradação do corante *DB22* e produção das aminas aromáticas. Neste reator adicionou-se uma quantidade de íons sulfato de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De forma semelhante ao observado anteriormente durante o período de monitoramento, percebe-se acúmulo de aminas aromáticas na faixa de 330 nm, principalmente no início do experimento.

Figura 90 – Perfil de absorbâncias obtido com os espectros de varreduras de um ciclo, para R2.

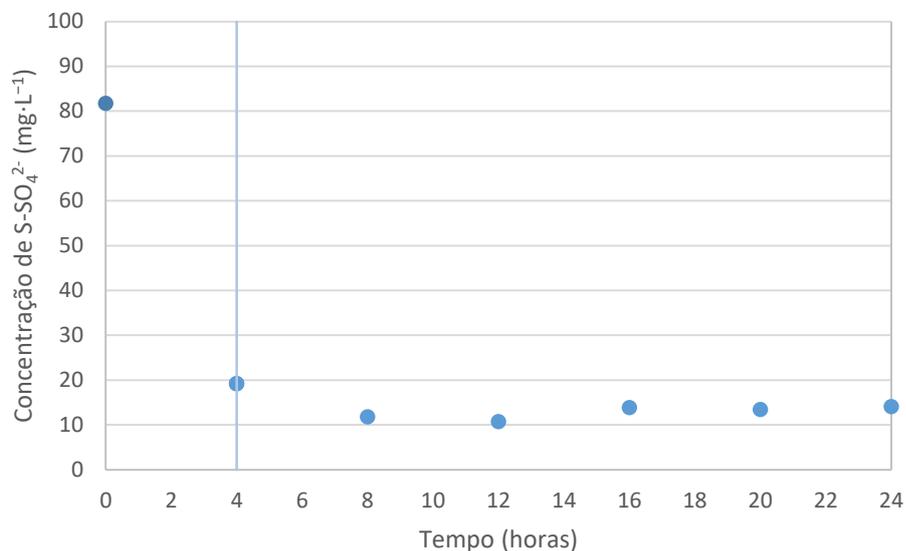


Fonte: O Autor.

Fica claro na análise das 4 primeiras horas de reação (comparação entre as Figuras 89 e 91) que a redução de sulfato prevalece sobre a redução do corante, que ocorre com duas taxas claras de degradação, uma na presença de sulfato ($k = 0,0086 \text{ h}^{-1}$) e outra, 2,4 vezes maior, quando a redução de sulfato cessa ($k = 0,0206 \text{ h}^{-1}$). Comportamento inverso ao do corante é observado para a DQO, cuja taxa de degradação é maior na presença de sulfato – entre 0 e 4 horas ($k = 95,26 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) e menor quando a redução de sulfato cessa e há sulfato – entre 4 e 16 horas ($20,17 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Deste modo a via preferencial para redução do corante, neste caso, foi a sulfetogênese. Como observado para R1, a presença dos íons sulfeto, parece inibir a utilização da DQO pelos microrganismos. Após 10 horas, em uma concentração menor de íons sulfeto, há um aumento na taxa de consumo de DQO (Figura 88). Este consumo perdura

até 16 horas de ciclo, onde toda a DQO do sistema é consumida, e a degradação do corante se dá até que todos os íons sulfeto sejam consumidos.

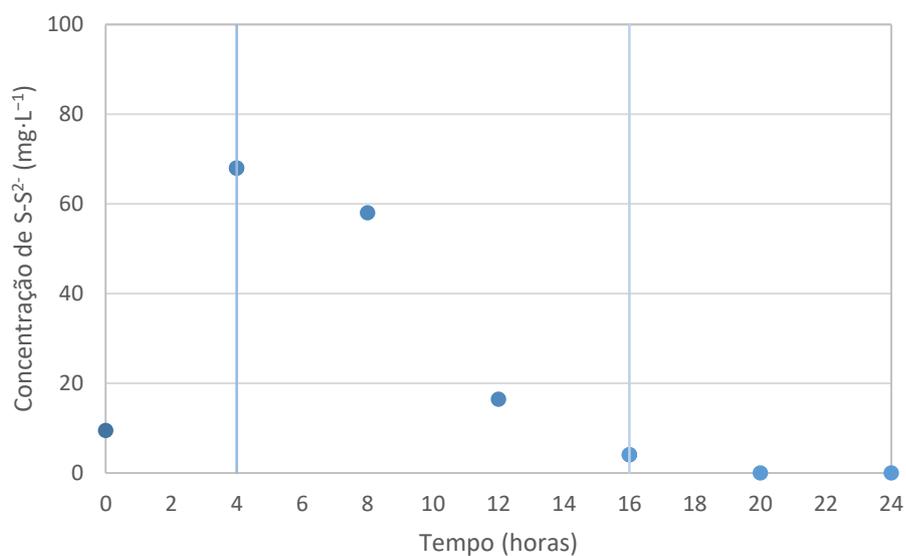
Figura 91 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R2.



Fonte: O Autor.

No entanto, é importante observar que após o consumo de sulfato, não há alteração da taxa de degradação do corante, o que indica que a presença do sulfato interfere na taxa de remoção do corante *DB22*. O que permanece sem esclarecimento aqui é o tipo de reação para redução do corante, se química (com sulfeto) ou se bioquímica (microbiana utilizando etanol).

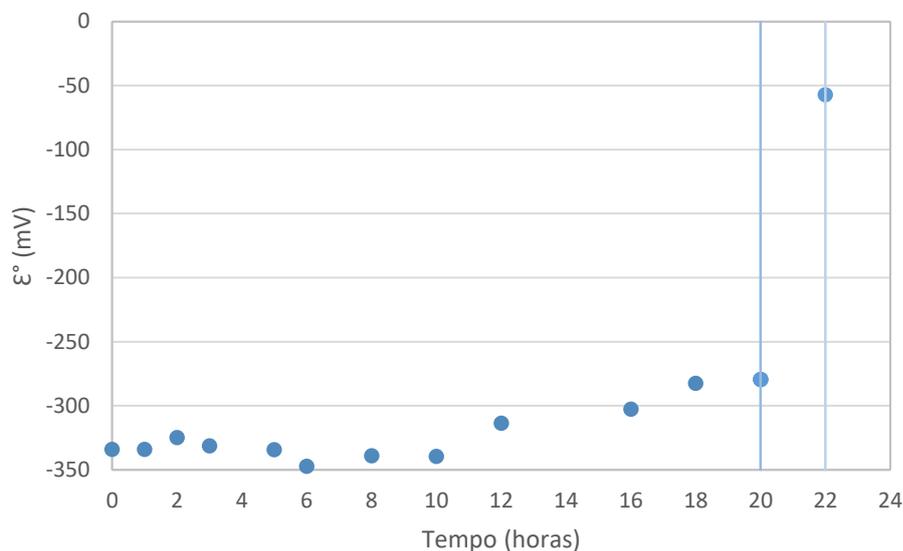
Figura 92 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R2.



Fonte: O Autor.

Na Figura 93, observa-se que, após 20 horas, há um aumento acentuado no potencial de oxirredução do sistema, indicando uma provável entrada de ar nos últimos pontos de análise.

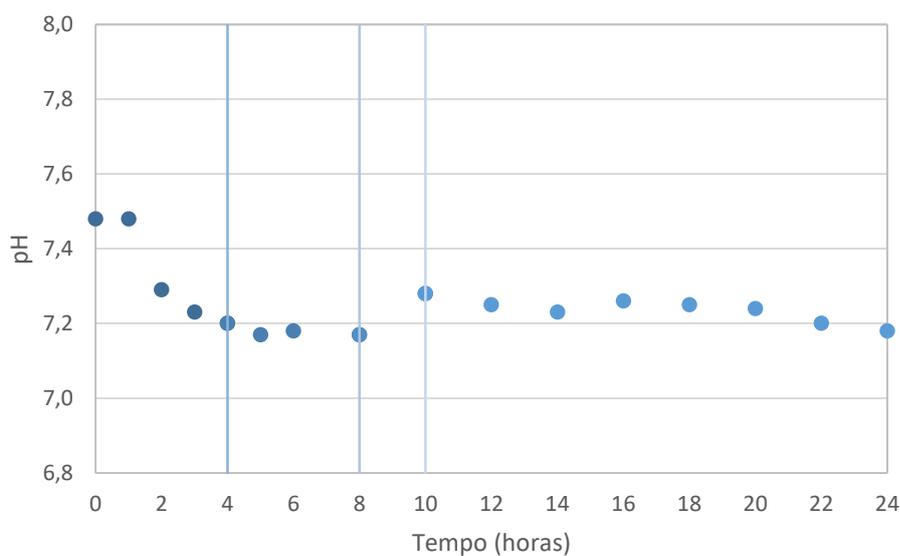
Figura 93 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R2.



Fonte: O Autor.

No período inicial, verifica-se, também, que há uma diminuição do pH do meio (Figura 94). Esta diminuição provavelmente é gerada pela produção de ácidos voláteis no meio. Quando a taxa de consumo de DQO diminui (entre 4 e 10 horas) o pH fica estável até sofre um ligeiro aumento, entre 8 e 10 horas e, em seguida, fica estável novamente.

Figura 94 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R2.

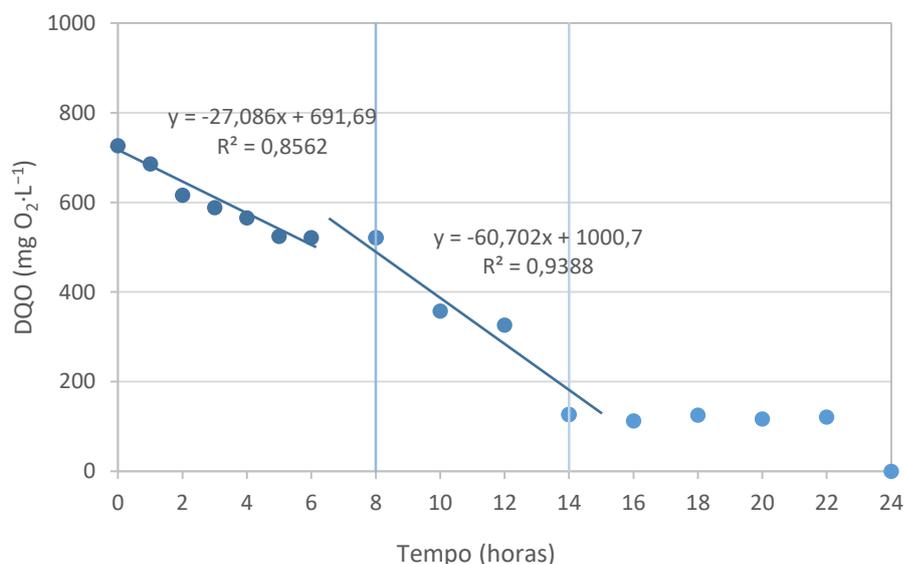


Fonte: O Autor.

6.2.2.3 Reator 3

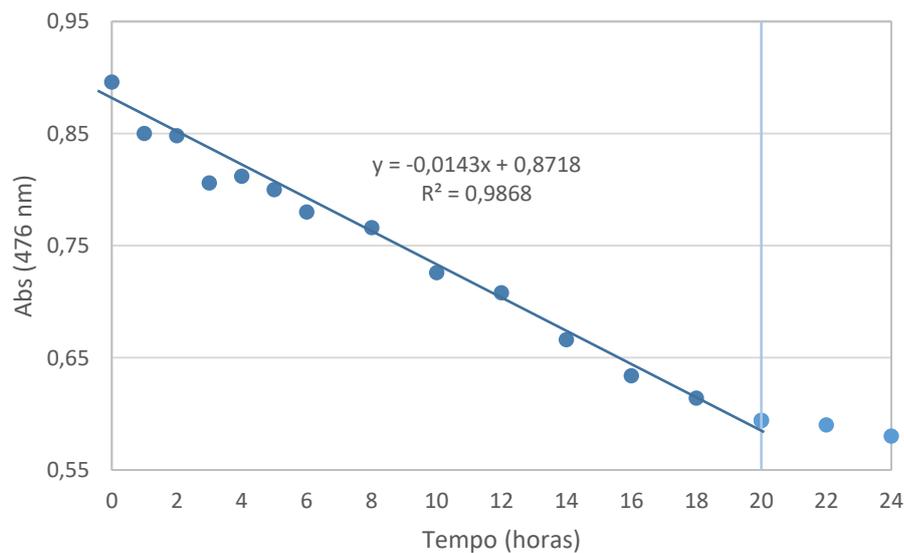
As Figuras de 95 a 101 trazem os dados obtidos nas análises para o tempo de um ciclo de R3. Os gráficos de remoção de DQO (Figura 95) e de degradação de corante (Figura 96), para R3, não mostram uma clara relação entre a degradação do *DB22* e o consumo de DQO. Desde o início do ciclo, a concentração de *DB22* diminui gradativamente, com uma taxa de degradação de $0,0143 \text{ h}^{-1}$, que cessa em torno de 20 horas de ciclo.

Figura 95 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R3.



Fonte: O Autor.

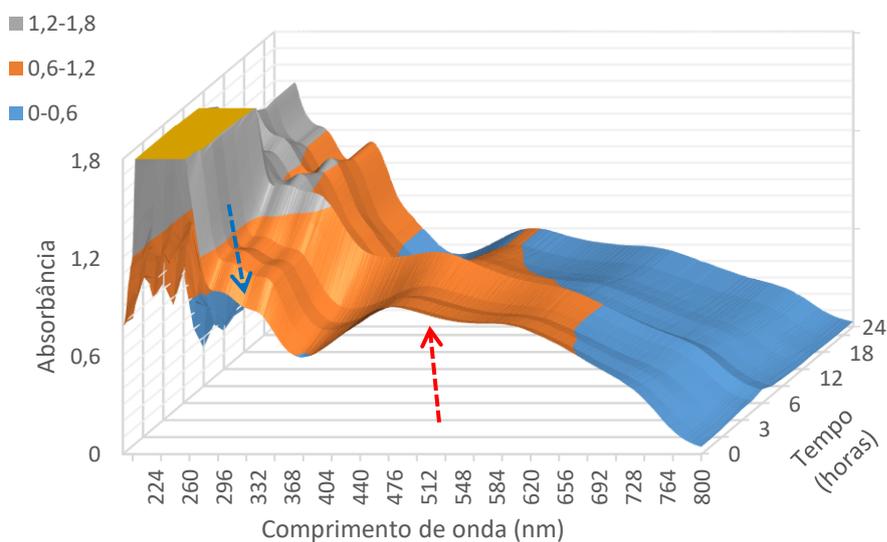
Figura 96 – Perfil de absorbância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R3.



Fonte: O Autor.

Na Figura 97, pode-se observar que ocorre degradação do corante *DB22* e produção das aminas aromáticas, principalmente a partir de 6 horas de reação.

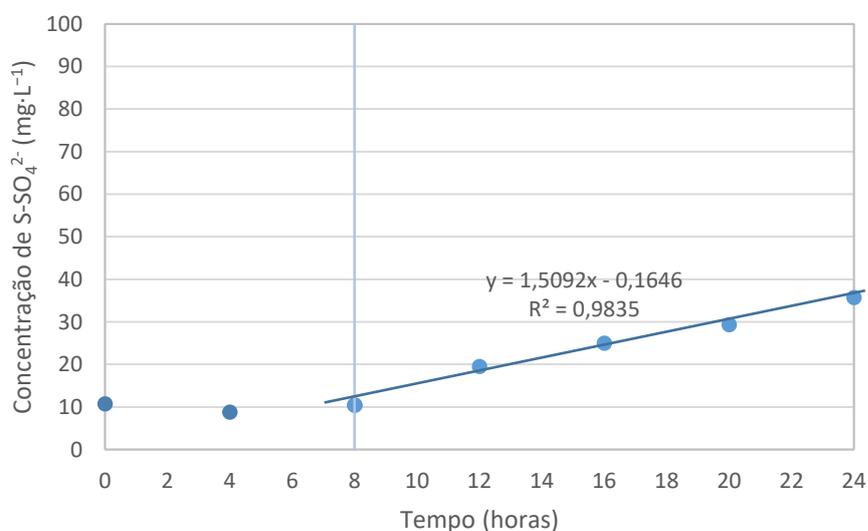
Figura 97 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R3.



Fonte: O Autor.

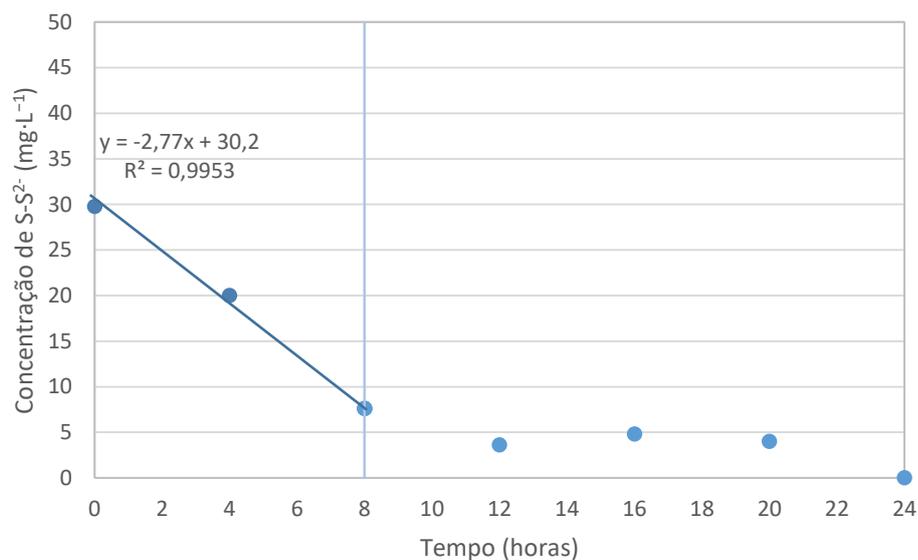
Para o perfil de DQO (Figura 95), por sua vez, indica taxa inicial de $27,09 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (nas 8 primeiras horas), período em que os íons sulfeto (Figura 99) estão sendo removidos em uma maior taxa (k de $2,77 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Figura 98 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R3.



Fonte: O Autor.

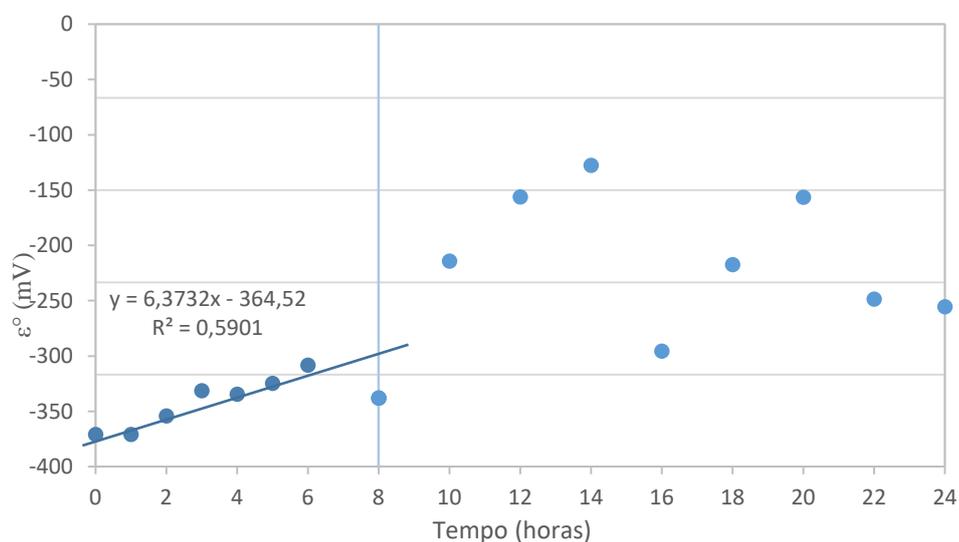
Figura 99 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R3.



Fonte: O Autor.

Mais uma vez, a presença dos íons sulfeto parece ter um efeito inibidor no consumo da DQO pelos microrganismos, sem afetar o processo de descoloração.

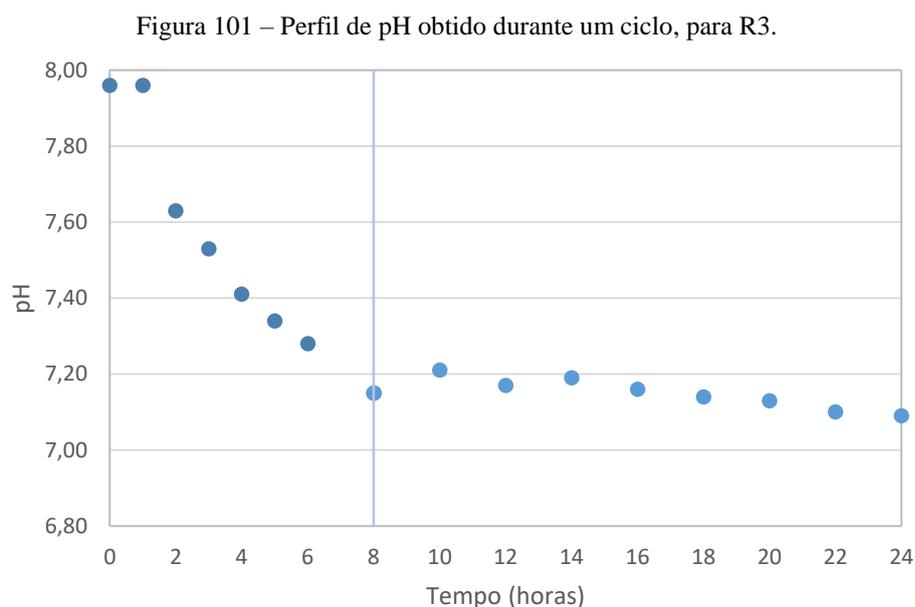
Figura 100 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R3.



Fonte: O Autor.

Após as oito horas iniciais do ciclo, a principal fonte de elétrons para redução do corante passa a ser a DQO, cuja taxa de consumo aumenta para $60,70 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, e é mantida até 14 horas de ciclo. Neste período há uma maior liberação de íons sulfato e um acentuado

aumento do potencial de oxirredução do meio. Este fato condiz com a possibilidade de um equilíbrio entre a liberação de íons sulfato pelo corante e sua redução pelos microrganismos utilizando elétrons da matéria orgânica. Com uma quantidade menor de DQO e uma maior quantidade de íons sulfeto liberados na forma radicalar, há um aumento no potencial de oxirredução do meio (Figura 100).



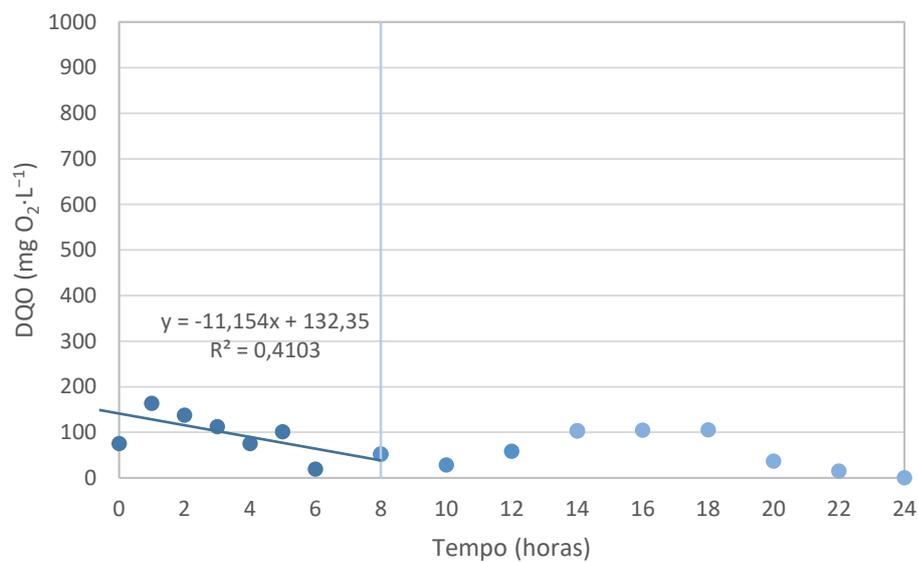
Fonte: O Autor.

6.2.2.4 Reator 4

Nos gráficos das Figuras de 102 a 108 são apresentados os dados obtidos nas análises para o tempo de um ciclo de R4.

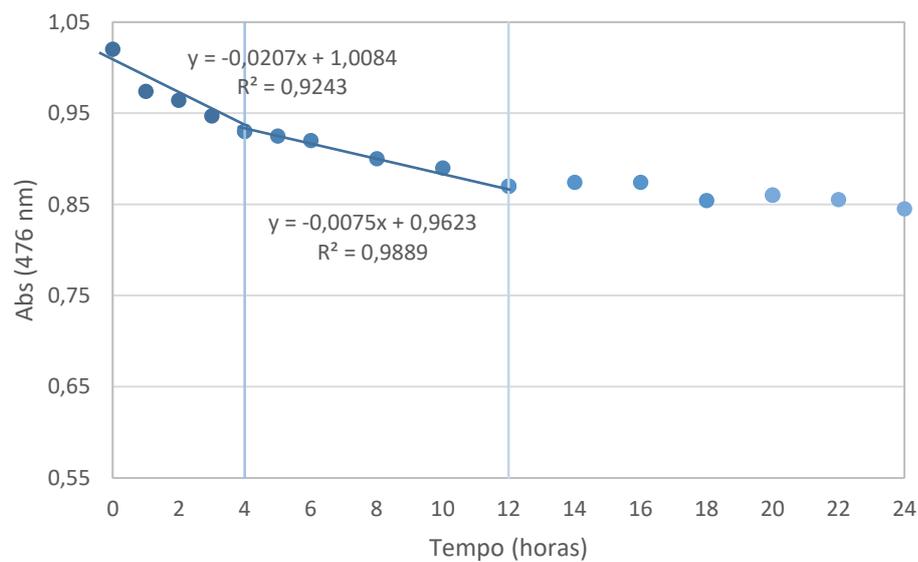
A retirada da DQO, na forma de Etanol, do meio reacional mostrou alguns fatos importantes sobre o processo de degradação do corante azo *DB22*. Para degradação do corante *DB22*, a taxa nas 4 primeiras horas é de $0,0207 \text{ h}^{-1}$ e cai em seguida para $0,0075 \text{ h}^{-1}$, de 4 a 12 horas. Os íons sulfeto (Figura 106) no meio sem fonte externa de carbono são consumidos em uma taxa 1,5 vezes maior ($k = 4,24 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) nas primeiras quatro horas do ciclo de R4 do que em R3 ($k = 2,77 \text{ mg S}^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Em seguida esta taxa diminui para 1,04 em R4, cessando em torno de 20 horas. A diminuição da taxa de consumo de corante se mostra relacionada à diminuição da taxa de consumo dos íons sulfeto.

Figura 102 – Perfil de DQO obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

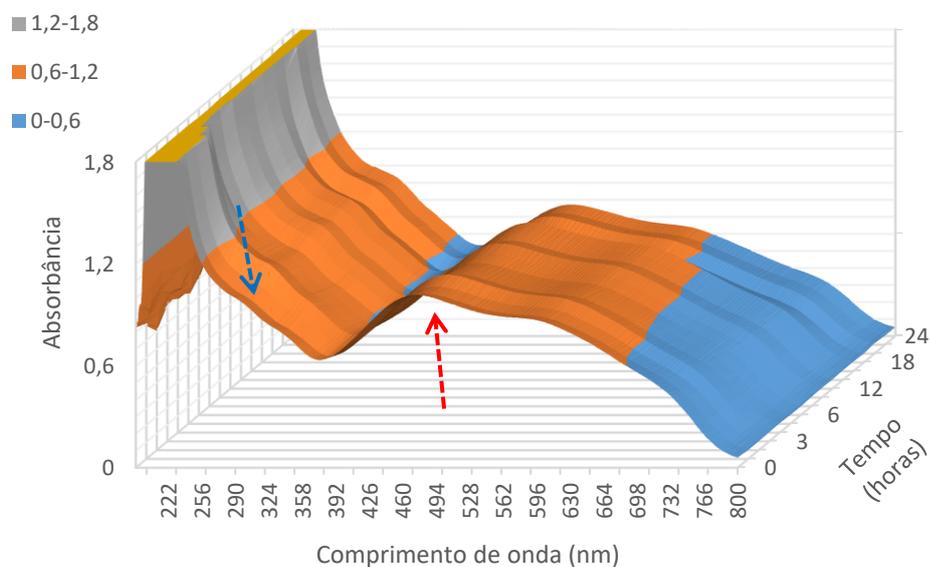
Figura 103 – Perfil de absorvância (476 nm) obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

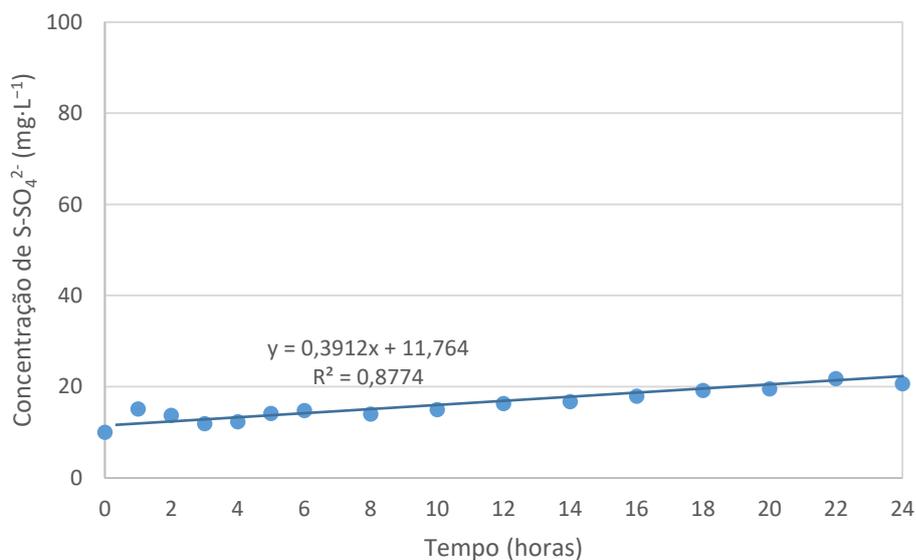
Na Figura 104, pode-se observar qualitativamente que a degradação do corante *DB22* ocorre com baixa eficiência e com pequeno acúmulo de aminas aromáticas.

Figura 104 – Espectro de varredura na região do UV-VIS em função do tempo para um ciclo do reator R4.



Fonte: O Autor.

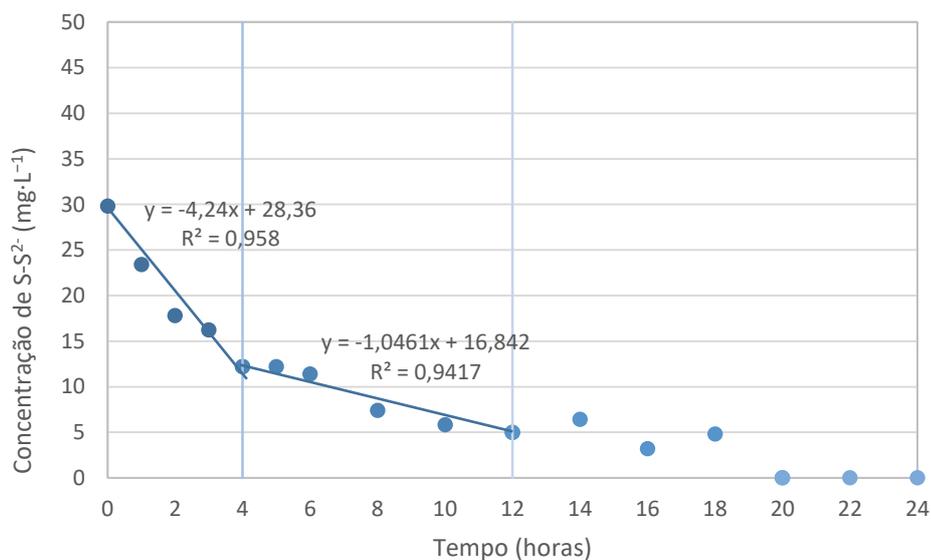
Figura 105 – Perfil de concentração de íons sulfato obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

A partir de 4 horas de ciclo, foi observada a diminuição da eficiência com que os elétrons são transferidos para o corante. Provavelmente a participação dos microrganismos na redução do corante em R4, e os efeitos inibidores do íon sulfeto são responsáveis por estas alterações verificadas. São necessários mais estudos para verificar a participação biológica na remoção observada.

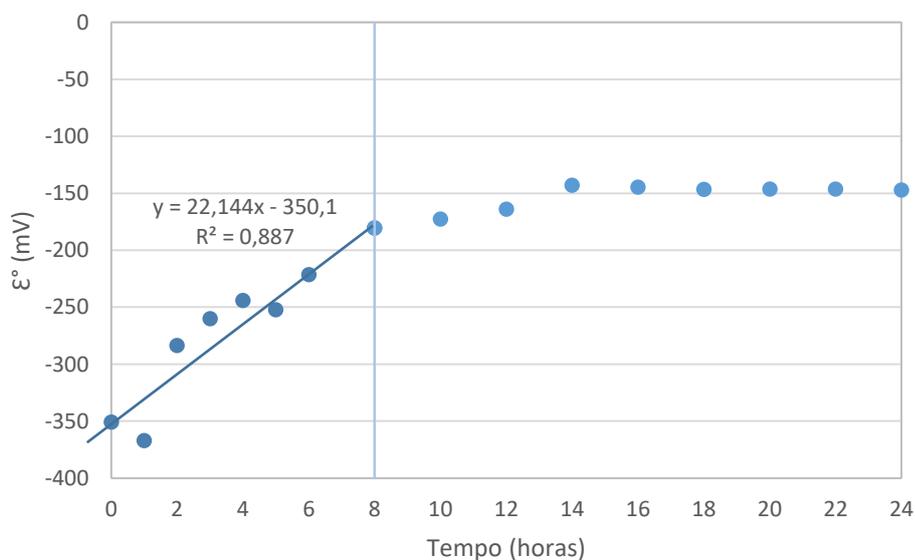
Figura 106 – Perfil de concentração de íons sulfeto obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

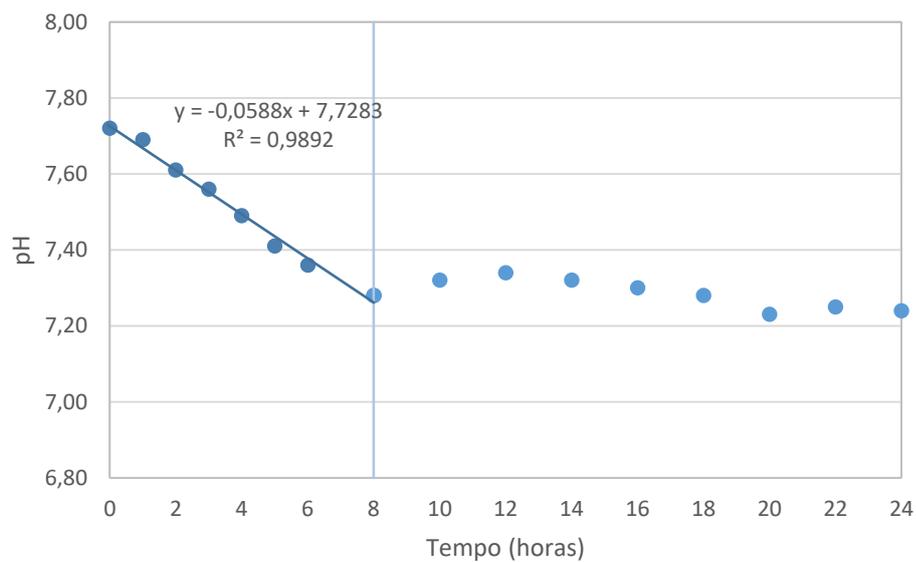
Com relação ao pH (Figura 108) este reator apresentou um perfil semelhante ao verificado para R3, caindo nas oito primeiras horas e ficando constante em seguida. Os íons sulfato são liberados a uma taxa de $0,391 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Figura 105), e o potencial de oxirredução aumenta desde as primeiras horas do ciclo (Figura 107).

Figura 107 – Perfil de potencial de oxirredução obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

Figura 108 – Perfil de pH obtido durante um ciclo, para R4.



Fonte: O Autor.

Verificou-se que a omissão completa de um doador de elétrons inibiu a degradação do corante *DB22*, mas não suprimiu completamente a remoção de cor (eficiência de 17%). Resultados similares foram obtidos por CRUZ e BUTRÓN (2001).

7 CONCLUSÕES

7.1 ESTUDO DA INIBIÇÃO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA POR CORANTES TÊXTEIS

Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de corantes azo e antraquinônicos estão diretamente ligadas ao potencial inibidor destes compostos. Foram obtidos valores de CI_{50} de 5,25; 2,00 e 1,81 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, para os corantes *DO4*, *DB22*, *RB19*, respectivamente, indicando maior potencial inibidor do corante antraquinônico comparado com os corantes azo testados. Provavelmente, há influência da maior solubilidade deste composto, sendo necessários mais estudos para comprovar esta hipótese. Com relação aos corantes azo, o maior potencial inibidor verificado para o corante *DB22*, pode estar relacionado ao maior número de aminas aromáticas produzidas por cada mmol degradado, em relação ao corante *DO4* e a natureza das aminas geradas a partir da degradação do *DB22*. Em geral observa-se uma maior eficiência de remoção de cor para menores concentrações iniciais de corante.

7.2 EFEITO DOS ÍONS SULFATO E SULFETO NA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DO CORANTE *DIRECT BLACK 22*

Os resultados mostram que, para baixas concentrações de íons sulfato e sulfeto, a matéria orgânica disponível está estritamente ligada à redução do corante azo *DB22*. Íons sulfato competiram pelos elétrons da matéria orgânica e, conseqüentemente, reduziram a velocidade de degradação do corante *DB22* para a concentração de sulfato de 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Após a redução destes íons são gerados os íons sulfeto. Íons sulfeto, adicionados ou biogênicos alteraram a cinética de degradação diminuindo tanto as constantes de velocidade de redução do corante quanto as constantes de velocidade de remoção de DQO. Este efeito inibidor foi verificado sempre que o íon sulfeto foi detectado em concentração maior que 7,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos mostram ainda que, apesar de alterar a cinética de degradação da matéria orgânica, a presença dos íons sulfeto, nas concentrações testadas, não alterou a eficiência da remoção de DQO. Quando o teor do íon sulfeto detectado no meio era menor que 7,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a velocidade de consumo de DQO aumentava, caso ainda houvesse DQO disponível no meio. Além disso, os íons sulfeto provavelmente alteraram os mecanismos de degradação do corante, e geraram aminas provenientes de uma redução parcial do corante *DB22*. Houve um uso

“ineficiente” dos elétrons da matéria orgânica pelos microrganismos, quando na presença de íons sulfeto. Isso mostra que a redução do corante DB22 por íons sulfeto, dentro dos reatores, teve participação dos microrganismos. Apesar de diminuir a eficiência de redução do corante azo, uma vez presente no meio, os íons sulfeto participaram desta redução e serviram como fonte de elétrons, tanto por mecanismos químicos, quanto por mecanismos biológicos. A matéria orgânica além de ter os elétrons transferidos para o corante e para os íons sulfato adicionados ao meio, pode também ter os elétrons transferidos para os íons sulfato liberados pela degradação do corante DB22 na forma de íon radicalar, mantendo as condições redutoras do meio.

8 SUGESTÕES

Realizar mais ensaios de toxicidade anaeróbia, utilizando concentrações superiores de corante DO4, para obtenção do valor de IC50 que mais se adeque ao processo de inibição observado.

Determinação do potencial inibidor das aminas aromáticas produzidas pelos corantes *Direct Black 22*, *Direct Orange 4* e *Reactive Blue 19* utilizando o estudo da Relação Quantitativa Estrutura-Atividade (*Quantitative Structure-Activity Relationship - QSAR*), utilizando como base os dados já conhecidos de algumas aminas aromáticas.

Realizar estudo da degradação do *Direct Black 22*, com variações na concentração de íons sulfeto e com adição de fonte externa de carbono, para esclarecer o principal fator de contribuição para redução do corante, se química (com sulfeto) ou se bioquímica (microbiana utilizando etanol).

Realizar estudo da degradação do *Direct Black 22*, com variações na concentração de íons sulfeto e sem adição de fonte externa de carbono, para identificar as possíveis causas da degradação incompleta do corante e melhor estudar os microrganismos quimiolitotróficos que o degradam.

REFERÊNCIAS

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2013. Disponível em:

<http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 03/07/2016.

AHMAD, M.; ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Enhancement of Treatment Efficiency of Recalcitrant Wastewater Containing Textile Dyes Using a Newly Developed Iron Zeolite Socony Mobil-5 Heterogeneous Catalyst. **PLoS ONE**, v. 10, n. 10, 2015.

AL-ZUHAIR, S.; EL-NAAS, M. H.; AL-HASSANI, H. Sulfate inhibition effect on sulfate reducing bacteria. **J Biochem Tech**, v. 1, p. 39-44, 2008.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005. ISBN 0875530605.

APL CONFECÇÕES PE. Quem Somos. 2016. Disponível em: <<http://www.aplconfeccao.com.br/quem-somos>>. Acesso em: 24/10/2016.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. D. L. F. D.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, p. 192-201, 2007.

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

BDE PERNAMBUCO. Divisão Geopolítica. 2016. Disponível em: <<http://www.bde.pe.gov.br/estruturacaogeral/mesorregioes.aspx>>. Acesso em: 11/06/2016.

BROWN, M. A.; DE VITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 249-324, 1993.

BUISMAN, C.; USPEERT, P.; JANSSEN, A.; LETTINGA, G. Kinetics of chemical and biological sulphide oxidation in aqueous solutions. **Water Research**, v. 24, n. 5, p. 667-671, 1990.

BUTLIN, K. R.; ADAMS, M. E. Autotrophic Growth of Sulphate-Reducing Bacteria. **Nature**, v. 160, p. 154-155, 1947.

CERVANTES, F. J.; ENRÍQUEZ, J. E.; GALINDO-PETATÁN, E.; ARVAYO, H.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J. A. Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. **Chemosphere**, v. 68, n. 6, p. 1082-1089, 2007.

CHEN, B.-Y. Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 3, p. 437-446, 2002.

CHEN, K. Y.; MORRIS, J. C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen. **Environmental Science & Technology**, v. 6, n. 6, p. 529-537, 1972.

CHEQUER, F. M. D.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. D. Azo Dyes and Their Metabolites: Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks? In: HAUSER, P. J. (Ed.). **Advances in Treating Textile Effluent**: InTech, 2011. cap. 2, p.154. ISBN 978-953-307-704-8.

CHERNICHARO, C. A. D. L. **Biological Wastewater Treatment Series: Anaerobic Reactors**. Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais, Brazil: IWA, 2007a. ISBN 9781843391647.

_____. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2ª. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG): 2007b.

_____. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - Reatores Anaeróbios**. 2ª Edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG): 2007c.

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

COMMISSION, E. Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques for the textiles industry. 2003. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf>. Acesso em: 19/07/2016.

COSTA, M. C.; SANTOS, A. B. D.; MOTA, F. S. B.; MENDONÇA, G. L. F.; NASCIMENTO, R. F. D. Descoloração redutiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do aceptor de elétrons sulfato. **Química Nova**, v. 33, p. 1514-1519, 2010.

CRUZ, A.; BUITRÓN, G. Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 159-166, 2001.

DAI, R.; CHEN, X.; LUO, Y.; MA, P.; NI, S.; XIANG, X.; LI, G. Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: Can redox mediator remediate the inhibition? **Water Research**, v. 104, p. 408-417, 2016.

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

DEZOTTI, M.; BASSIN, J. P.; BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; VALENTIM, A. C. S. **PROCESSOS E TÉCNICAS PARA O CONTROLE AMBIENTAL: DE AFLUENTES LÍQUIDOS**. 1ª Edição. E-PAPERS, 2008. ISBN 9788576501732.

DIAS, A. A.; SAMPAIO, L. M. S.; PERES, J. A.; BEZERRA, R. M. F. **Decolorization of Azo Dyes by Yeasts**. Springer, 2010. 183-193 ISBN 9783642118463.

DLAMINI, S. **PROCESS DEVELOPMENT FOR CO-DIGESTION OF TOXIC EFFLUENTS : DEVELOPMENT OF SCREENING PROCEDURES**. 2009. (Master). Department of Chemical Engineering, Durban University of Technology

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

DOS SANTOS, A. B.; TRAVERSE, J.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent color removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, n. 1, p. 42-52, 2005.

DYESTAR. German Legislation on Azo Dyes. **Ecology DyeStar**, 2000. Disponível em: <www.greenrivertech.com.tw/stand-method-pdf/rohs/azo.pdf>. Acesso em: 02/04/2016.

ELISANGELA, F.; ANDREA, Z.; FABIO, D. G.; DE MENEZES CRISTIANO, R.; REGINA, D. L.; ARTUR, C.-P. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 280-288, 2009.

ESMAEILI, S.; ASHRAFI-KOOSHK, M. R.; KHALEDIAN, K.; ADIBI, H.; ROUHANI, S.; KHODARAHMI, R. Degradation products of the artificial azo dye, Allura red, inhibit esterase activity of carbonic anhydrase II: A basic in vitro study on the food safety of the colorant in terms of enzyme inhibition. **Food Chemistry**, v. 213, p. 494-504, 2016.

FERNANDES, J. D. O. **Desenvolvimento de metodologias de cromatografia gasosa - espectrometria de massa para a determinação de amins biogénicas em vinhos do porto e em mostos**. 2001. Doctoral Thesis Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Universidade do Porto

FERREIRA, A. M. D. C. Processos Redox. Transferência de Elétrons. 2014. Disponível em: <www2.iq.usp.br/docente/amdcferr/disciplinas/QFL2129/Aula_8_-_ProcRedox.pdf>. Acesso em: 02/11/2016.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G.; GEURTS, M. The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of potato starch wastewater phenolic amino acids. **Biological Wastes**, v. 21, n. 1, p. 37-54, 1987.

FLORENCIO, L. **The Fate of Methanol in Anaerobic Bioreactors**. 1994. Doctoral Thesis, Landbouwniversitet te Wageningen

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

FLORENTINO, H. D. O.; BISCARO, A. D. F. V.; PASSOS, J. R. D. S. FUNÇÕES SIGMOIDAIS APLICADAS NA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE METANOGENICA ESPECÍFICA - AME. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 28, n. 1, p. 9, 2010.

FONSECA, H. A. A. D. **Estudo in vitro da toxicidade de corantes têxteis azo em Tetrahymena pyriformis**. 2006. 83 (Mestre). Departamento de Zoologia/Antropologia Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

FOOD INGREDIENTS, B. Dossiê corantes. **Revista-Fi**, v. 9, p. 40-59, 2009.

GALVEZ, J. B.; MALATO, S. R. Solar detoxification. **Solar Energy**, p. 246-246, 2003.

GAVAZZA, S.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. CORANTES TÊXTEIS. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 1999.

HAUSER, P. J. **Advances in Treating Textile Effluent**. InTech, 2011. 1-162 ISBN 9789533077048.

HOLMER, M.; HASLER-SHEETAL, H. Sulfide intrusion in seagrasses assessed by stable sulfur isotopes—a synthesis of current results. **Frontiers in Marine Science**, v. 1, n. 64, 2014.

HONG, Y.-G.; GU, J.-D. Physiology and biochemistry of reduction of azo compounds by *Shewanella* strains relevant to electron transport chain. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 88, n. 3, p. 637-643, 2010.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. 3ª Edição. WILEY-VCH, 2003. 624-624 ISBN 3527304266.

IAMAMOTO, C. Y.; OLIVEIRA, R. A.; LUCAS JÚNIOR, J. Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 22, p. 118-126, 2002.

IARC. Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, Lyon, França, p. 9-38, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99.pdf>>. Acesso em: 23/10/2016.

JANSSEN, A. J. H.; SLEYSER, R.; VAN DER KAA, C.; JOCHEMSEN, A.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 3, p. 327-333, 1995.

- JURADO-SANCHEZ, B.; BALLESTEROS, E.; GALLEGO, M. Gas chromatographic determination of N-nitrosamines, aromatic amines, and melamine in milk and dairy products using an automatic solid-phase extraction system. **J Agric Food Chem**, v. 59, n. 13, p. 7519-7526, Jul 13 2011.
- KARATAS, M.; DURSUN, S.; ARGUN, M. E. Methane production from anaerobic–aerobic sequential system treatment of azo dye Reactive Red 24. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 30, n. 1, p. 50-58, 2011.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- LAHAV, O.; MORGAN, B. E. Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries - A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 12, p. 1331-1341, 2004.
- LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JANSSEN, A. J. H.; POL, L. W. W. H. W. H.; LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 41-88, 1998.
- LEWIS, G. N.; JOLLY, W. L. **Valence and the structure of atoms and molecules**. New York: The Chemical Catalog Company, inc., 1923. 172 p.
- LIN'KOVA, Y.; DYAKONOVA, A.; GLADCHENKO, M.; KALYUZHNYI, S.; KOTOVA, I.; STAMS, A.; NETRUSOV, A. Methanogenic degradation of (amino)aromatic compounds by anaerobic microbial communities. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 47, n. 5, p. 507-514, 2011.
- LOHMAYER, R. **Importance of Sulfide, Polysulfides, and Elemental Sulfur for Abiotic and Biotic Redox Processes in Sulfur-Metal(loid) Systems**. 2015. 171-171 Master Dissertation (Master). Universität Bayreuth, Bayreuth.
- LOWER, S. K. Redox equilibria in natural waters. **Environmental Chemistry**, p. 1-28, 1996.
- LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1103-1109, 2007.
- MAGA, I. M. Chromatographic determination of primary aromatic amines in the form of azo derivatives in the presence in waters of monoatomic phenols. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 33, n. 3, p. 190-195, June 01 2011.
- MAJER, V.; SEDLBAUER, J.; BERGIN, G. Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO₂ and H₂S over a wide range of temperature and pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 272, n. 1–2, p. 65-74, 2008.

MALAKAHMAD, A.; LAW, M. X.; NG, K.-W.; MANAN, T. S. A. The Fate and Toxicity Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water Streams of Malaysia. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 806-811, 2016.

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

MICHNIEWICZ, A.; LEDAKOWICZ, S.; ULLRICH, R.; HOFRICHTER, M. Kinetics of the enzymatic decolorization of textile dyes by laccase from *Cerrena unicolor*. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 2, p. 295-302, 2008.

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

MUYZER, G.; STAMS, A. J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nat Rev Microbiol**, v. 6, n. 6, p. 441-454, Jun 2008.

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

OMIL, F.; LENS, P.; VISSER, A.; HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA, G. Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 57, n. 6, p. 676-685, 1998.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY, J. B.; YOUNG, L. Y.; MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, n. 6, p. 485-492, 1979.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 2, p. 73-84, 2007.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 12// 2000.

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

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

RAHMAN, M. M.; KHAN, M. M. R.; UDDIN, M. T.; ISLAM, M. A. Textile Effluent Treatment Plant Sludge: Characterization and Utilization in Building Materials. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 42, n. 4, p. 1435-1442, April 01 2017.

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

REID, R. Go green-a sound business decision (part 1). **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 112, n. 4, p. 103-105, 1996.

REUSCH, W. Visible and Ultraviolet Spectroscopy. 2016. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>>. Acesso em: 21/07/2016.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. Chemistry of Iron Sulfides. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 2, p. 514-562, 2007.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. **J. Water Pollut. Control Fed.**, p. 406, 1986.

SÁEZ-NAVARRETE, C.; RODRÍGUEZ-CÓRDOVA, L.; BARAZA, X.; GELMI, C.; HERRERA, L. HYDROGEN KINETICS LIMITATION OF AN AUTOTROPHIC SULPHATE REDUCTION REACTOR. **DYNA**, v. 79, p. 126-132, 2012.

SANTOS, A. B. D. Fundamentos da biotecnologia aplicada à remoção de cor de efluentes têxteis. **Rev. Tecnol., Fortaleza**, v. 26, p. 80-90, 2005.

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

SEBRAE. Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do Agreste. 2013. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Estudo%20Economico%20do%20APL%20de%20Confeccoes%20do%20Agreste%20-%202007%20de%20MAIO%202013%20%20docx.pdf>>. Acesso em: 02/11/2016.

SEITZ, H. J.; SCHINK, B.; PFENNIG, N.; CONRAD, R. Energetics of syntrophic ethanol oxidation in defined chemostat cocultures. **Archives of Microbiology**, v. 155, n. 1, p. 89-93, 1990.

SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. D.; SAMPAIO, G. M. M. S.; RODRIGUES, K. D. A.; ARTHAUD, I. **ENSAIOS DE TOXICIDADE E REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSO BIOLÓGICO. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica.** SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. D., *et al.* João Pessoa - PB 2007.

SKARPING, G.; RENMAN, L.; SMITH, B. E. F. TRACE ANALYSIS OF AMINES AND ISOCYANATES USING GLASS CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY AND SELECTIVE DETECTION - I. **Journal of Chromatography**, v. 267, p. 315-327, 1983.

SKARPLNG, G.; RENMAN, L.; DALENE, M. TRACE ANALYSIS OF AMINES AND ISOCYANATES USING GLASS CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY AND SELECTIVE DETECTION - II. **Journal of Chromatography**, v. 270, p. 207-218, 1983.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Mexico: Cengage Learning, 2010. ISBN 9789706863690 9706863699.

TOMEI, M. C.; MOSCA ANGELUCCI, D.; DAUGULIS, A. J. Sequential anaerobic-aerobic decolourization of a real textile wastewater in a two-phase partitioning bioreactor. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 585-593, 2016.

UTGIKAR, V. P.; HARMON, S. M.; CHAUDHARY, N.; TABAK, H. H.; GOVIND, R.; HAINES, J. R. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage. **Environmental Toxicology**, v. 17, n. 1, p. 40-48, 2002.

VAN DER ZEE, F. P. **Anaerobic azo dye reduction**. 2002. 142 (Doctoral Thesis). Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A. E.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H. M.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3098-3109, 2003.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S.; GARCÍA, P. A.; FDZ.-POLANCO, F. Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 518-524, 2007.

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

VISSER, A. **The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater**. 1995. 157-157 (Doctoral Thesis). Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014/07/01/ 2014.

YOO, E. S.; LIBRA, J.; WIESMANN, U. **Reduction of azo dyes by desulfovibrio desulfuricans**. London, ROYAUME-UNI: International Water Association, 2000. VIII, 272 p.

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