

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

SANDRA MEIRELLES DE AMORIM

**SISTEMA BIOELETROQUÍMICO PARA REMOÇÃO DE CORANTE TETRA-AZO  
EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ELETRODOS DE GRAFITE**

Recife

2018

SANDRA MEIRELLES DE AMORIM

**SISTEMA BIOELETROQUÍMICO PARA REMOÇÃO DE CORANTE TETRA-AZO  
EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ELETRODOS DE GRAFITE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil da Universidade Federal de  
Pernambuco (UFPE) como parte dos requisitos à  
obtenção do Grau de Doutora em Engenharia  
Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e  
Recursos Hídricos  
Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Sávia Gavazza dos Santos  
Pessoa  
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- A524s Amorim, Sandra Meirelles de.  
Sistema bioeletroquímico para remoção de corante tetra-azo em solução aquosa usando eletrodos de grafite / Sandra Meirelles de Amorim. - 2018.  
114 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessôa.  
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.  
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Engenharia Civil. 2. Sistema eletroquímico. 3. Sistema bioeletroquímico. 4. Corante tetra-azo DB22. 5. Eletrodos de grafite. 6. Nafion 117. I. Pessôa, Sália Gavazza dos Santos. (Orientador). II. Navarro, Marcelo. (Coorientador). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-263

SANDRA MEIRELLES DE AMORIM

SISTEMA BIOELETROQUÍMICO PARA REMOÇÃO DE CORANTE TETRA-AZO EM  
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ELETRODOS DE GRAFITE

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) como parte dos requisitos à obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Civil.

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2018

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sália Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE  
(orientadora)

---

Prof. Dr. Tiago Palladino Delforno – UNICAMP  
(examinador externo)

---

Prof. Dr. Eduardo Dellosso Penteado – UFU  
(examinador externo)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Magalhães Amaral – UFPE  
(examinadora externa)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Lourdes Florencio dos Santos – UFPE  
(examinadora interna)

*Aos meus, para sempre meus...*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por está sempre comigo.

Ao meu esposo Rodrigo Veras por me acompanhar nessa jornada e ser o melhor companheiro. Te amo!

A minha filha Maria Eduarda por ser meu sol, minha flor, meu amor.

Aos meus pais, minha mãe (Francisca Lúcia de Amorim), meu pai (José Turíbio Amorim), meus irmãos (Alessandro e Vitor), minha cunhada (Isolda), meus sobrinhos lindos Gustavo Enzo e Sophia.

A minha família, a recifense, Tia Nara e Tio Carlos; seus filhos: Sabrina, Fillipe e Rafael; seu genro Rivaldo Junior; suas noras: Ludmilla e Fabiana; suas netas: Maria Luisa e Maria Clara e seus netos Ricardo, Luiz Carlos e Mateus.

A minha orientadora e amiga Sávia Gavazza dos Santos Pessoa por ser competentemente humana, por me dá segurança, me orientar, me escutar, rir comigo. Sentirei saudades!

Ao meu coorientador Prof. Marcelo Navarro, pela competência, por ser presente, por orientar...por me receber gentilmente no seu laboratório...um mergulho no mundo da química. Agradeço extensamente aos seus alunos que sempre estiveram comigo e ajudaram muito... Jadson, Denilson, Pedro, Iago, Sergio, Richardson, Brenand.

A família LSA... Bárbara Moraes, Nathaly, Oucilane, Antônio, Larissa, Poliana, Mariana, Sílvia Mariana, Jucélia minha amiga arretada, Marcus, Idayana. Vocês não tem ideia de quanto fundamentais vocês foram e são.

A família têxtil....galera muito do bem... Fernanda, Carlos, Marcelo, Denise, Sofia, Roberto, Osmar, Rhayssa, Laís, Natanna e Gabriel. Amo vocês...levo do lado esquerdo do peito.

Andrea Negromonte por ter me tratado tão bem desde sempre. Vou sentir muito a sua falta.

A FACEPE, pelo apoio financeiro.

Aos técnicos Ronaldo Fonseca e Danúbia pela atenção a mim dispensada sempre que precisei.

A EXATACOR – Araquímica ind. e com. de corantes, na pessoa do Júnior, pela doação dos corantes utilizados na pesquisa.

A todos os meus amigos e familiares que mesmo a distância deram força e torceram por mais essa minha conquista.

Levo comigo sempre... pra sempre!!!

*Somos a soma do que fomos*

*LC*

## RESUMO

O desempenho de sistema eletroquímico (biótico e abiótico) para remoção do corante têxtil tetra-azo preto DB22 foi avaliado neste trabalho. Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica de câmara dupla (ânodo e cátodo), separadas por membrana Nafion® 117, com volume útil de 280 mL em cada câmara, divididos em duas fases: Fase I (FI) realizada com os valores de potencial iguais a -1,6; -1,3 e -1,0 V, aplicados individualmente, para ambos os processos biótico e abiótico; e Fase II (FII) em que a corrente elétrica foi variada em -0,1; -0,2; -0,5; -2,0 e -5,0 mA, realizada apenas para a condição bioeletroquímica de bioânodo e biocátodo.. Ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) foram confeccionados em placas de grafite. Glicose usada como doador de elétrons no ânodo e o corante DB22 foi adicionado ao cátodo, como acceptor de elétrons. Em FI duas soluções tampão foram testadas (1,5 e 50 mM de solução tampão fosfato). Os resultados de FI indicaram melhor eficiência do tratamento bioeletroquímico em comparação ao sistema eletroquímico. No biocátodo a eficiência média de descoloração com a solução tampão de 50mM, foi igual a 82%, para o potencial -1,3 V e 81%, para o potencial -1,0 V, valores 1,4 e 2,4 vezes maiores que os obtidos para o cátodo abiótico. A remoção de DQO também foi mais eficiente quando microrganismos foram adicionados ao compartimento anódico, sendo os valores correspondes para o bioânodo iguais a 83 e 84%, que foram 2,1 e 2,3 vezes maiores que os obtidos para ânodo abiótico. O uso do potencial em -1,6V resultou em eficiências negativas de remoção, em decorrência de provável lise celular causada pela variação de pH (de 7 para 1,6). Menores valores de carga (Q), que representam o consumo de energia elétrica, e maiores velocidades de descoloração (52% e 76% maior, -1,3 V e -1,0 V, respectivamente, ba-bc em relação a a-c) também foram observadas no sistema bioeletroquímico (bioânodo e biocátodo). Em FII, os melhores resultados foram obtidos com os menores valores de corrente aplicados (-0,1 mA, -0,2 mA e -0,5 mA), com eficiências de descoloração que variaram entre 71% e 80%. Verificou-se ainda que a presença de microrganismos altera o percurso dos elétrons, favorecendo a remoção de cor no cátodo e auxiliando a transferência de elétrons, resultantes da oxidação da matéria orgânica no ânodo. Na condição -0,1 mA, com carga aplicada 28 vezes menor do que em FI com potencial em -1,0 V e solução tampão 50 mM (ba-bc), o desempenho foi superior, apresentando eficiências 2,2, 1,9 e 3,6 vezes maior em relação a descoloração, remoção de DQO (ânodo) e velocidade, indicando superioridade do sistema bioeletroquímico, inclusive do ponto de vista energético.

**Palavras – chave:** Sistema eletroquímico. Sistema bioeletroquímico. Corante tetra-azo DB22. Eletrodos de grafite. Nafion 117.



## ABSTRACT

The behavior of an electrochemical system (biotic and abiotic) was evaluated in this work for the removal of the textile tetra-azo black dye DB22. The essays were conducted in an electrochemical dual-chamber cell (anode and cathode), separated by the Nafion 117 membrane, with net volume of 280 mL in each chamber. The experiment was conducted in two phases: Phase I (PI) in which the potential of -1.6, -1.3 and -1.0 V was individually applied to both biotic and abiotic electrochemical condition; and Phase II (PII) in which the electrical current of -0.1, -0.2, -0.5, -2.0 and -5.0 mA was used only in the bioelectrochemical configuration of bio-anode and bio-cathode. Graphite plates electrodes were used as anode and cathode. Glucose was the electron donor at the anode, while the DB22 dye was electron acceptor at the cathode. Two buffer solutions were tested (1.5 e 50 mM phosphate buffer solution) in PI. Results from PI indicated better performance of the bioelectrochemical system in comparison to the electrochemical. At the bio-cathode the discoloration efficiency, found for the 50mM buffer, was 82%, for the -1.3V applied potential, and 81% for the -1.0V applied potential, values 1.4 and 2.4 times higher than the ones found for the abiotic cathode. COD removal efficiency was also higher when microbes were used in the anodic chamber, with corresponding values of 83 e 84% for the bio-anode. These were 2.1 and 2.3 times higher than in the abiotic anode. Negative removal efficiencies were obtained for the applied potential of -1.6V, as consequence of probable cellular disruption caused by pH variation (from 7 to 1.6). Lower charge (Q), resulting in lower energy consumption, and higher discoloration rates (52% and 76% higher, -1.3 V and -1.0 V, respectively, ba-bc with respect to a-c) were also observed at the bioelectrochemical system (bio-anode and bio-cathode, simultaneously). For PII the best results were found to the lower values of applied current (-0.1 mA, -0.2 mA, and -0.5 mA), with discoloration efficiency ranging from 71% and 80%. Additionally, we can say that the electrons flow was changed when microbes were added, favoring the dye removal at the cathode and the COD removal at the anode. At the condition -0.1 mA in PII, the charge (Q) was 28 times lower than the one found in PI, at the best potential applied of -1.0V and 50 mM buffer solution (ba-bc). The performance was higher, presenting efficiencies of 2.2, 1, 9 and 3.6 times higher in relation to discoloration, removal of COD (anode) and velocity, indicating superiority of the bioelectrochemical system, including from an energetic point of view.

**Keywords:** Electrochemical Systems. Bioelectrochemical Systems. Tetra-azo dye DB22. Graphite electrodes. Nafion 117.

## LISTA DE FIGURAS

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 1 -</b>  | Estrutura básica de um corante tipo azo.....                                                                                                                                                                                                                                          | 22 |
| <b>FIGURA 2 -</b>  | Potenciais aminas aromáticas formadas a partir da degradação anaeróbia do corante tetra-azo Direct Black 22.....                                                                                                                                                                      | 24 |
| <b>FIGURA 3 -</b>  | Esquema de um sistema bioeletroquímico.....                                                                                                                                                                                                                                           | 28 |
| <b>FIGURA 4 -</b>  | Esquema ilustrativo dos tipos de sistemas bioeletroquímicos (SBE).....                                                                                                                                                                                                                | 33 |
| <b>FIGURA 5 -</b>  | Ilustração dos mecanismos microbianos de interação com eletrodo anódico: (a) Transferência direta; (b) Transferência por nanofios; (c) transferência mediada.....                                                                                                                     | 36 |
| <b>FIGURA 6 -</b>  | Esquema para realização dos testes eletroquímicos e bioeletroquímicos..                                                                                                                                                                                                               | 41 |
| <b>FIGURA 7 -</b>  | Fluxograma que ilustra os sistemas eletroquímicos testados na Fase I....                                                                                                                                                                                                              | 43 |
| <b>FIGURA 8 -</b>  | Fluxograma dos sistemas bioeletroquímicos testados na Fase II.....                                                                                                                                                                                                                    | 43 |
| <b>FIGURA 9 -</b>  | Estrutura molecular do corante azo C.I. Direct Black 22.....                                                                                                                                                                                                                          | 47 |
| <b>FIGURA 10 -</b> | Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.....                                                                                                                                                                                                                       | 48 |
| <b>FIGURA 11 -</b> | Esquema das células eletroquímicas (a-c/A) e células bioeletroquímicas (ba-c/B), (a-bc/C), (ba-bc/D).....                                                                                                                                                                             | 50 |
| <b>FIGURA 12 -</b> | Cela utilizada nos perfis voltamétricos aplicada ao (a) branco e (b) ao corante DB22. Nas fotografias, ET é eletrodo de trabalho, ER é eletrodo de referência e EA é eletrodo auxiliar.....                                                                                           | 51 |
| <b>FIGURA 13 -</b> | Voltamogramas: branco (A) e DB22 (B).....                                                                                                                                                                                                                                             | 55 |
| <b>FIGURA 14 -</b> | Eficiências de descoloração para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V, -1,0V) e solução tampão 1,5 mM.....                                                                                                                                                                           | 55 |
| <b>FIGURA 15 -</b> | Eficiências de remoção de DQO para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V, -1,0V) e solução tampão 1,5 mM.....                                                                                                                                                                         | 56 |
| <b>FIGURA 16 -</b> | Comportamento do pH no compartimento anódico e no catódico.....                                                                                                                                                                                                                       | 59 |
| <b>FIGURA 17 -</b> | Varreduras espectrofotométricas após eletrólises a potencial controlado do cátodo vs Ag/AgCl: (A) E = -1,6 V, (B) E = -1,3 V e (C) E = -1,0 V..                                                                                                                                       | 61 |
| <b>FIGURA 18 -</b> | Grafite utilizado no tempo zero e após 52 horas de experimento, para o potencial de -1,6V: fotografia da peça de grafite original (tempo zero)(A); fotografia da placa de grafite ao final do experimento (tempo 52 horas)(B); gráfico de DRX - padrão(—) e amostra analisada(—)(C).. | 63 |
| <b>FIGURA 19 -</b> | Eficiências de descoloração para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V, -1,0V) e solução tampão 50 mM.....                                                                                                                                                                            | 65 |

|                    |                                                                                                                                                                 |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 20 -</b> | Eficiências de remoção de DQO para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V, -1,0V) e solução tampão 50 mM.....                                                    | 66 |
| <b>FIGURA 21 -</b> | pH no compartimento anódico(A) e no compartimento catódico (B).....                                                                                             | 67 |
| <b>FIGURA 22 -</b> | Varreduras espectrofotométricas com solução tampão 50 mM: potencial -1,6 V (A), potencial -1,3 V (B) e potencial -1,0 V (C).....                                | 68 |
| <b>FIGURA 23 -</b> | Eficiências de descoloração: -1,6V (a-bc/A), (ba-c/B), (ba-bc/C).....                                                                                           | 72 |
| <b>FIGURA 24 -</b> | Eficiências de remoção de DQO: -1,6 V (a-bc/A), -1,6 V (ba-c/B), -1,6 V (ba-bc/C).....                                                                          | 73 |
| <b>FIGURA 25 -</b> | Eficiências de descoloração: -1,3 V (a-bc/A), -1,3 V (ba-c/B), -1,3 V (ba-bc/C).....                                                                            | 74 |
| <b>FIGURA 26 -</b> | Eficiências de remoção de DQO: -1,3 V (a-bc/A), -1,3 V (ba-c/B), -1,3 V (ba-bc/C).....                                                                          | 75 |
| <b>FIGURA 27 -</b> | Eficiências de descoloração:-1,0V(a-bc/A),-1,0V(ba-c/B), -1,0V(ba-bc/C).....                                                                                    | 76 |
| <b>FIGURA 28 -</b> | Eficiências de remoção de DQO: -1,0 V (a-bc/A), -1,0 V (ba-c/B), -1,0 V (ba-bc/C).....                                                                          | 77 |
| <b>FIGURA 29 -</b> | pH compartimento anódico (ba-c – A; a-bc – B; ba-bc – C) e pH compartimento catódico (ba-c – B; a-bc – D; ba-bc – F).....                                       | 79 |
| <b>FIGURA 30 -</b> | Varreduras espectrofotométricos para as configurações bioeletroquímicas: (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,6 V.....                                      | 81 |
| <b>FIGURA 31 -</b> | Varreduras espectrofotométricos para as configurações bioeletroquímicas: (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,3 V.....                                      | 82 |
| <b>FIGURA 32 -</b> | Varreduras espectrofotométricos para as configurações bioeletroquímicas: (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,0 V.....                                      | 83 |
| <b>FIGURA 33 -</b> | Eficiências de descoloração para as correntes aplicadas.....                                                                                                    | 86 |
| <b>FIGURA 34 -</b> | pH compartimento anódico (A) e pH compartimento catódico (B).....                                                                                               | 87 |
| <b>FIGURA 35 -</b> | Eficiência de remoção de DQO para as correntes aplicadas.....                                                                                                   | 88 |
| <b>FIGURA 36 -</b> | Varreduras espectrofotométricas para correntes: (A) -0,1 mA, (B) -0,2 mA, (C) -0,5 mA, (D) -2,0 mA e (E) -5,0 mA.....                                           | 90 |
| <b>FIGURA 37 -</b> | Espectro FTIR do corante hidrolisado (A) e após a eletrólise -0,5 mA...                                                                                         | 92 |
| <b>FIGURA 38 -</b> | Análise de MALDI-TOF. Matriz utilizada para amostra com corante DB 22 (A), corante DB 22 hidrolisado (B), amostra resultante do processo de eletrólise (C)..... | 95 |

## LISTA DE TABELAS

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>TABELA 1 -</b>  | Classificação dos corantes e pigmentos segundo as classes químicas..                                                                                                                                                                                                                                            | 20 |
| <b>TABELA 2 -</b>  | Classificação dos corantes e pigmentos segundo as aplicações a que se destinam.....                                                                                                                                                                                                                             | 21 |
| <b>TABELA 3 -</b>  | Descrição dos processos de tratamento utilizados para descoloração de efluentes têxteis.....                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| <b>TABELA 4 -</b>  | Comparação do SBE, processos biológicos convencionais e processos eletroquímicos tratando diferentes tipos de corantes.....                                                                                                                                                                                     | 29 |
| <b>TABELA 5 -</b>  | 12 Princípios da Química Verde.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 30 |
| <b>TABELA 6 -</b>  | Composição da solução nutriente utilizada.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 46 |
| <b>TABELA 7 -</b>  | Resultados das análises do cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\emptyset$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo eletroquímico em FI.....                              | 55 |
| <b>TABELA 8 -</b>  | Constante cinética ( $k$ ) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para remoção de corante DB22, nos testes eletroquímicos realizados se adição de solução tampão.....                                                                                                                                            | 63 |
| <b>TABELA 9 -</b>  | Resultados das análises do cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\emptyset$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo eletroquímico com solução tampão 50mM em FI.....      | 64 |
| <b>TABELA 10 -</b> | Constante cinética ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) para os testes eletroquímicos e bioeletroquímicos realizados com a solução tampão 50 mM.....                                                                                                                                                             | 69 |
| <b>TABELA 11 -</b> | Resultados das análises do cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\emptyset$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo bioeletroquímico com solução tampão 50mM em FI.....   | 70 |
| <b>TABELA 12 -</b> | Constante cinética ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) para os testes eletroquímicos e bioeletroquímicos realizados com a solução tampão 50 mM.....                                                                                                                                                             | 84 |
| <b>TABELA 13 -</b> | Resultados das análises do cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, carga (Q), corrente (mA), densidade de corrente (J), taxa ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) observados no experimento operado no modo bioeletroquímico (ba-bc) com corrente constante..... | 85 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|           |                                                               |
|-----------|---------------------------------------------------------------|
| a-bc      | ÂNODO – BIOCÁTODO                                             |
| ABIT      | ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO      |
| Ag AgCl   | PRATA   CLORETO DE PRATA                                      |
| APHA      | AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION                            |
| APL       | ARRANJO PRODUTIVO LOCAL                                       |
| ba-bc     | BIOÂNODO – BIOCÁTODO                                          |
| ba-c      | BIOÂNODO – CÁTODO                                             |
| BCM       | BIOELETROQUÍMICO COM MEMBRANA                                 |
| SBE       | SISTEMA BIOELETROQUIMICO                                      |
| C.I.      | COLOUR INDEX                                                  |
| CAS       | CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE                                    |
| CETENE    | CENTRO DE TECNOLOGIAS ESTRATÉGICAS DO NORDESTE                |
| CTG       | CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIAS                            |
| DB22      | DIRECT BLACK 22                                               |
| DQF       | DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL                           |
| DQO       | DEMANDA QUIMICA O OXIGENIO                                    |
| DRX       | DIFRAÇÃO POR RAIOS X                                          |
| ECM       | ELETROQUÍMICO COM MEMBRANA                                    |
| FTIR      | FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY                       |
| LESO      | LABORATÓRIO DE ELETROSSINTESE ORGANICA                        |
| LSA       | LABORATORIO DE SANEAMENTO AMBIENTAL                           |
| MALDI-TOF | MATRIX-ASSISTED LASER DESORPTION. IONIZATION – TIME OF FLIGHT |
| MEC       | MICROBIAL ELECTROLYSIS CELL                                   |
| MFC       | MICROBIAL FUEL CELLS                                          |
| mM        | MILIMOLAR                                                     |
| PIB       | PRODUTO INTERNO BRUTO                                         |
| SHE       | STANDARD HYDROGEN ELECTRODE                                   |
| SSV       | SOLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS                                    |
| UASB      | UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET                               |
| UFPE      | UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO                            |
| VC        | VOLTAMETRIA CICLICA                                           |

## SUMÁRIO

|          |                                                   |           |
|----------|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                            | <b>15</b> |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                 | <b>18</b> |
| 2.1      | A INDÚSTRIA TÊXTIL.....                           | 18        |
| 2.2      | EFLUENTE TÊXTIL.....                              | 18        |
| 2.3      | CORANTES.....                                     | 20        |
| 2.4      | PROBLEMAS ASSOCIADOS AOS CORANTES.....            | 22        |
| 2.5      | PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO.....                    | 25        |
| 2.6      | SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (SBE).....             | 28        |
| 2.6.1    | <b>Microrganismos no SBE.....</b>                 | <b>33</b> |
| 2.6.2    | <b>Ânodo, Cátodo e Membranas.....</b>             | <b>38</b> |
| 2.7      | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                         | 39        |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS.....</b>                             | <b>40</b> |
| 3.1      | GERAL.....                                        | 40        |
| 3.2      | ESPECÍFICOS.....                                  | 40        |
| 3.3      | HIPÓTESES.....                                    | 40        |
| <b>4</b> | <b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>              | <b>42</b> |
| 4.1      | PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISE.....           | 44        |
| 4.2      | INÓCULO.....                                      | 45        |
| 4.3      | SUBSTRATOS DO ÂNODO E CÁTODO.....                 | 45        |
| 4.4      | CORANTE.....                                      | 46        |
| 4.5      | CÉLULA ELETROQUÍMICA.....                         | 47        |
| 4.6      | CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO.....        | 49        |
| 4.7      | CONFIGURAÇÕES DOS SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS..... | 49        |
| 4.8      | VOLTAMETRIA CÍCLICA.....                          | 50        |
| 4.9      | ANÁLISE CINÉTICA.....                             | 52        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                | <b>53</b> |

|       |                                                                                                   |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1   | VOLTAMETRIA CÍCLICA.....                                                                          | 53 |
| 5.2   | RESULTADOS FASE I (FI).....                                                                       | 55 |
| 5.2.1 | Configuração eletroquímica com solução tampão de 1,5 mM.....                                      | 55 |
| 5.2.2 | Comportamento cinético.....                                                                       | 63 |
| 5.2.3 | Configuração eletroquímica com solução tampão de 50 mM.....                                       | 64 |
| 5.2.4 | Comportamento cinético.....                                                                       | 69 |
| 5.2.5 | Configuração bioeletroquímica com solução tampão de 50 mM.....                                    | 69 |
| 5.2.6 | Comportamento cinético.....                                                                       | 84 |
| 5.2.7 | Eletroquímico vs Bioeletroquímico.....                                                            | 84 |
| 5.3   | RESULTADOS FASE II (FII).....                                                                     | 85 |
| 5.3.1 | Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....                                             | 92 |
| 5.3.2 | Ionização e dessorção a laser assistida por matriz em espectrômetro de<br>massas – MALDI-TOF..... | 93 |
| 6     | CONCLUSÃO.....                                                                                    | 96 |
| 6.1   | SUGESTÕES.....                                                                                    | 96 |
|       | REFERENCIAS.....                                                                                  | 97 |

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e aumento da atividade industrial. Enfatizando a indústria têxtil, verifica-se que desde a revolução industrial o setor tem se tornado cada vez mais relevante e decisivo para a economia mundial e brasileira.

Os processos de produção da indústria têxtil são grandes consumidores de água e, conseqüentemente, geradores de grandes volumes de efluentes, complexos em sua composição e com elevados teores de sais inorgânicos, carga orgânica, cor, sulfatos e substâncias tóxicas ao ambiente (Sen e Demirer, 2003). Contudo, tem-se buscado alternativas para um menor consumo de água e técnicas de reuso e reciclagem nos processos de forma a não comprometer a qualidade do produto (Twardokus, 2004).

No ano de 2017, segundo Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT (2017), o faturamento do setor têxtil e de confecção foi de US\$ 8 bilhões. No nordeste, o estado de Pernambuco, mais precisamente a região do Agreste, se destaca o Arranjo Produtivo Local (APL) de Confecções de Pernambuco responde por 5% do PIB do Estado (SEBRAE, 2013).

No APL, a atividade em destaque envolve o processamento de “*jeans*”, principalmente no processo de lavagem, que é conduzida por meio dos processos de lavagem, amaciamento, tingimento e branqueamento. O consumo mensal de água em uma lavanderia de médio porte na região varia de 50.000 a 300.000 L/mês, sendo o açude do prata o principal manancial de abastecimento. Nessas lavanderias 80% dos corantes usados são do tipo azo (Ferraz Jr. et al., 2011).

A necessidade de atender a legislação ambiental acarreta o desenvolvimento de novas e eficientes tecnologias para reduzir os impactos do descarte de efluentes coloridos das indústrias de beneficiamento têxtil (Forgiarini, 2006). Os corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil podem causar significativos problemas em estações de tratamento uma vez que esses compostos são de difícil degradação. Condições ambientais e/ou operacionais influenciam muito na remoção de corantes e no tratamento de efluentes têxteis (Pandey et al., 2007).

Métodos físico-químicos como: adsorção, coagulação/floculação, oxidação avançada e sistemas eletroquímicos, têm sido utilizados para tratar a água residual contendo corante (Parsa et al., 2014; Kariyajjanavar et al., 2013; Alaton et al., 2002; Arslan et al., 1999; Vandevivere et al., 1998). Embora a remoção de corante possa ser elevada, esses métodos têm algumas desvantagens, incluindo custo elevado. Por outro lado, os processos biológicos aparecem como alternativa de baixo custo e eficiente para a remoção simultânea de cor e matéria orgânica. No



entanto, é difícil conseguir a degradação completa do corante usando apenas processos biológicos aeróbios (Mendez - Paz et al., 2005).

O tratamento anaeróbio é alternativa a ser considerada para o tratamento de efluentes contendo corantes, uma vez que processos de redução representam a primeira etapa de remoção de corantes do tipo azo. A principal desvantagem da redução do corante azo sob condições anaeróbias é a geração de aminas aromáticas, que não são degradadas sob condições anaeróbias (Van der Zee et al., 2001).

A combinação de processos anaeróbio e aeróbio se apresenta como mecanismo para remoção dos corantes azo e seus subprodutos. As ligações azo são clivadas em meio anaeróbio e a mineralização dos subprodutos resultantes ocorre em ambiente aeróbio. As aminas apresentam-se como compostos incolores e potencialmente tóxicos (Van Der Zee e Villaverde, 2005; Khan et al., 2013).

Assim, muitos pesquisadores têm adotado sistemas sequenciais anaeróbio-aeróbio para a degradação completa dos corantes azo (Albuquerque et al., 2005; Lourenço et al., 2006), visando prover os processos de redução-oxidação sequenciais, requeridos para remoção dos corante azo.

Tais processos de oxidação e redução envolvem a transferência de elétrons entre espécies químicas. Já em 1911, Potter (1911) indicava que as conversões microbianas poderiam gerar energia redutora e, portanto, corrente elétrica. Cohen (1931) investigou a capacidade das bactérias para gerar energia redutora. Mas só a partir da década de 1960, foi intensificado o desenvolvimento de estudos que combinavam a transferência de elétrons microbiana com células de combustível, que foi quando as primeiras células de combustível microbianas (MFC, *microbial fuel cells*) emergiram (Berk e Canfield, 1964, van Hees, 1965).

A princípio, as MFC foram definidas como sistemas onde microrganismos convertem energia química em energia elétrica, comportando-se como catalisadores (Koch et al., 2016). Recentemente descobriu-se que a geração de energia não seria a única utilidade das MFCs e que hidrogênio poderia ser produzido no cátodo, sendo, para isso, necessário o fornecimento de energia elétrica. Nesse caso, a célula passa a ser chamada de Célula de Eletrólise Microbiana (MEC, *microbial electrolysis cell*) (Logan et al., 2008).

MFC e MEC foram agrupadas como Sistemas Bioeletroquímicos (SBE, *bioelectrochemical systems*) e de forma geral utilizam biocatalisadores para conduzir reações de oxidação e redução em eletrodos de estado sólido, tendo como vantagem a geração de energia ou outros produtos ocorrendo com menores taxas de emissão de gases do efeito estufa (Rabaey et al. 2007).

Os potenciais padrão para a redução de corantes azo e formação das aminas aromáticas constituintes não estão bem definidos na literatura e os potenciais de meia-célula indicados variam entre -530 e -180 mV vs SHE (Standard Hydrogen Electrode) (van der Zee et al., 2003).

O presente estudo tem como objetivo investigar se os corantes azoicos podem ser reduzidos em cátodo abiótico e biótico em um SBE, onde o processo é conduzido pela oxidação de compostos orgânicos no ânodo. O potencial inicial para o estudo foi escolhido a partir de um estudo via voltametria cíclica. Direct Black 22 (DB22) foi utilizado como composto modelo, bastante aplicado na indústria têxtil. Trata-se de um tetra-azo de estrutura molecular bastante estável.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

### 2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

O continente asiático concentra os produtores têxteis e de vestuário. Dos 10 maiores produtores têxteis, 8 são asiáticos e dos 15 maiores produtores de vestuário, 9 são asiáticos e 3 ocupam as primeiras posições. A China se destaca sendo responsável por 50% e 47% da produção mundial têxtil e de vestuário, respectivamente (IEMI, 2017).

O Brasil é o único país da América do Sul com posição de destaque na produção têxtil mundial. Segundo pesquisa da GOTEX, o país é responsável por 2,4% da produção mundial de têxteis (GOTEX, 2015). Apresenta-se como quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e quinto maior produtor têxtil.

O setor reúne mais de 29 mil empresas formais, das quais mais de 80% são confecções de pequeno e médio porte; emprega diretamente cerca de 1,5 milhão, sendo 75% são da mão de obra feminina (ABIT, 2017; TEXBRASIL, 2017). Em 2017, estima-se que o setor têxtil e de confecção faturou US\$ 45 bilhões, contra US\$ 39,3 bilhões em 2016, um aumento de aproximadamente 1,1%. O setor representa 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação e produz 6,7 bilhões de peças/ano. (TEXBRASIL, 2017).

Em Pernambuco o Polo de Confeções do Agreste (APL), o segundo maior do País, arrecada US\$ 8 bilhões/ano e recebe até oito milhões de visitantes/ano (Diário de Pernambuco, 2017). Apresenta produção anual correspondente a 842,5 milhões de peças e mais de 32 mil unidades produtivas (19,5% formais e 80,5% informais) que empregam 132.705 pessoas (Revista Direção – SEBRAE, 2013). Esse arranjo produtivo é formado por 10 municípios (Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru, Toritama, Brejo da Madre de Deus, Taquaritinga do Norte, Surubim, Riacho das Almas, Vertentes, Agrestina e Cupira) e o carro chefe da produção é o *jeans*.

### 2.2 EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil representa um dos seguimentos industriais que mais produz efluentes líquidos. A característica destes efluentes depende da tecnologia, dos processos industriais utilizados, dos tipos de fibras e produtos químicos empregados.

A alta demanda de água da indústria têxtil decorre, principalmente, das operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos. Segundo a ABIT (2014), a indústria têxtil vem sofrendo com a escassez de água e assim buscando novas tecnologias de reuso; até meados do ano 2000 eram usados 100 litros/kg de tecido, desde os anos 2000 o setor reduziu em 90% o uso da água na produção, utilizando agora 10 litros/kg.

Durante todas as etapas de produção e beneficiamento do setor têxtil são gerados resíduos inerentes ao processo industrial. Estes são, em sua maioria, efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas, que, sem o devido controle e mitigação, possuem potencial de geração de impactos ambientais (FIEMG, 2014).

Os efluentes gerados são bioquimicamente difíceis de decomposição, devido à quantidade de produtos químicos utilizados para tingir e manter a cor (Karci, 2014). Até os compostos orgânicos usados nos processos têxteis, geralmente, são de difícil degradação (Vandevivere et al., 1998).

Uma considerável concentração de compostos orgânicos como corantes, amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes; e de compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto além de metais pesados estão presentes nos corantes (Correia et al., 1994). Esses compostos podem trazer toxicidade, elevação do pH e do teor de sais, dentre outros.

Os corantes tipo azo, que são os mais usados, são confeccionados para resistir ao ataque aeróbio, à degradação por luz solar, e ao sabão; o que significa dizer que são resistentes à completa degradação no meio ambiente (Savin, 2008). Acredita-se que 2% dos corantes produzidos são descartados diretamente em meio líquido e em média até 20% são perdidos durante os processos de tingimento, dependendo da tonalidade e do corante utilizado (Pearce et al., 2003; Weber e Adams, 1995; Guaratini e Zanoni, 2000).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg indicaram como média do efluente uma demanda química de oxigênio (DQO) de 1700 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e DBO de 550 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (valores três vezes superior ao proveniente de águas residuárias domésticas). A principal fonte desta carga contaminante provém do pré-tratamento, mais precisamente das operações de desengomagem e purga (Sanin, 1997).

Estudos realizados nas lavanderias do APL de Confecções do Agreste de Pernambuco indicam valores médios de DQO variáveis: de 200 a 1200 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (Araújo, 2017); 1100 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (Amaral et al., 2014); 763 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (Ferraz, 2010); 1135 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (Santos, 2006); e 481,89 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> (Chagas, 2009). Esta variação pode ocorrer devido a oscilação do calendário produtivo, sendo indicado pelos autores citados que os valores mais altos acompanham os períodos das épocas festivas de São João e Natal, respectivamente nos meses de junho e dezembro.

### 2.3 CORANTES

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma a um substrato (tecido). As características esperadas para um corante são estabilidade à luz, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Segundo Carreira (2006) todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos.

Compostos aromáticos, quando coloridos, absorvem radiação eletromagnética detectável pelo olho humano em um estreito intervalo do espectro luminoso, e compreende comprimentos de onda na faixa de 400nm (violeta) a 700nm (vermelho), sendo esse intervalo conhecido como luz visível (Atkins, 2008).

Os corantes são formados basicamente pelos cromóforos, responsáveis pela cor, sendo os mais comuns os grupos azo ( $-N=N-$ ), carbonila ( $-CO-$ ), metino ( $-CH=$ ), nitro ( $-NO_2$ ) e grupos quinóides (Sarayu e Sandhya, 2012; Van der Zee, F. P., 2002); e pelos grupos auxocromos, grupos aromáticos que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil natural ou sintética, que em geral são grupos como a amina ( $-NH_2$ ), hidroxila ( $-OH$ ), caboxila ( $-COOH$ ) e ácidos sulfônicos ( $-SO_3H$ ) (Shreve & Brink, 1980; Correia *et al.*, 1994; Durán *et al.*, 2000; Kunz *et al.*, 2002; Zanoni & Carneiro, 2000; Iarc, 2010; Sarayu e Sandhya, 2012), além da propriedade de absorver luz na região visível (Banat *et al.*, 1996). Na indústria têxtil a maioria dos corantes são sintéticos, apresentando também grupos responsáveis pela fixação do corante a fibra (Sarayu e Sandhya, 2012).

A classificação dos corantes pode ocorrer de acordo com sua estrutura química e pelo método de fixação a fibra têxtil (ABIQUIM, 2005) (Tabela 1 e 2).

**TABELA 1** - Classificação dos corantes e pigmentos segundo as classes químicas

| CLASSE            | CLASSIFICAÇÃO POR APLICAÇÃO                                                                   |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Acridina          | Básicos, pigmentos orgânicos                                                                  |
| Aminocetona       | À tina, mordentes                                                                             |
| Antraquinona      | Ácidos, mordentes, à tina, dispersos azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos |
| Ao enxofre        | Enxofre, à cuba                                                                               |
| Azina             | Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos                                               |
| Azo               | Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos                                      |
| Azóico            | Básicos, naftóis                                                                              |
| Bases de oxidação | Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos                                  |
| Difenilmetano     | Ácidos, básicos, mordentes                                                                    |
| Estilbeno         | Diretos, reativos, branqueadores ópticos                                                      |
| Ftalocianina      | Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes                    |

|                      |                                                              |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|
| Indamina e Indofenol | Básicos, solventes                                           |
| Indigóide            | À tina, pigmentos orgânicos                                  |
| Metina e Polimetina  | Básicos e dispersos                                          |
| Nitro                | Ácidos, dispersos, mordentes                                 |
| Nitroso              | Ácidos, dispersos, mordentes                                 |
| Oxazina              | Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos                      |
| Quinolina            | Ácidos, básicos                                              |
| Tiazina              | Básicos, mordentes                                           |
| Tiazol               | Branqueadores ópticos, básicos, diretos                      |
| Triarilmetano        | Ácidos, básicos, mordentes                                   |
| Xantenol             | Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes |

**TABELA 2** - Classificação dos corantes e pigmentos segundo as aplicações a que se destinam

| <b>CORANTES</b>   | <b>SUBSTRATOS</b>                                                                                   |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| À Cuba Sulfurados | Fibras naturais e fibras artificiais                                                                |
| À Tina            | Fibras naturais                                                                                     |
| Ácidos            | Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel                                    |
| Ao Enxofre        | Fibras naturais                                                                                     |
| Azóicos           | Fibras naturais, fibras sintéticas                                                                  |
| Básicos           | Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel                                                       |
| Diretos           | Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel                                                  |
| Dispersos         | Fibras artificiais e fibras sintéticas                                                              |
| Mordentes         | Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas                                         |
| Reativos          | Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel                                                  |
| Solventes         | Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes |

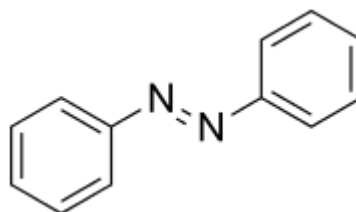
Quase metade dos corantes que são utilizados em processos de acabamento têxtil são reativos, ou seja, solúveis em água; e apresentam estruturação molecular caracterizada por três partes funcionais: um grupo hidrofílico, um grupo que produz a cor e um grupo que reage com a fibra têxtil (Wiesmann et al., 2007).

Os corantes ácidos são corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, solúveis em água, previamente neutralizado, que se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada (Guaratini & Zanoni, 2000). Os corantes básicos são do tipo catiônico com o grupo cromóforo tipicamente representado por grupos aminas. Os corantes diretos são sais solúveis em água, enquanto os corantes dispersos são moléculas não aniônicas, altamente insolúveis em água quando aplicadas às fibras hidrofóbicas (Hao et al., 2000).

Levando em consideração a fixação do corante, o grupo mais empregado pertence à família azo, representando uso entre 60 e 80% (Tunussi & Sobrinho, 2002; Kunz et al., 2002; Rismayani et al., 2004) dos mais de dez mil corantes aplicados nas indústrias de processamento têxtil (Sponza e Isik, 2004), seguido pelo grupo antraquinona (Konstantinou & Albanis, 2004).

Os corantes tipo azo não ocorrem livremente na natureza, são sintetizados em escala industrial através de uma sequência de reações em dois estágios, chamadas diazotação (Christie, 2001). Os grupos azo são ligados principalmente a anéis de benzeno e naftaleno e são descritos de acordo com o número de ligações azo (Zollinger, 1987). A estrutura básica de um corante azo é apresentada na Figura 1.

**FIGURA 1** - Estrutura básica de um corante tipo azo



A recalcitrância dos corantes azo, sob condições aeróbias, pode ser atribuída à presença de grupos aromáticos sulfonados e ligações azo, duas características consideradas geralmente xenobióticas. A ligação azo na molécula do corante, entretanto, é vulnerável a clivagem redutiva (Kudlich et al., 1996; Pinheiro et al., 2004). A fixação dos corantes à fibra ocorre por interações variadas, sendo essas: forças de Van der Waals, ligações iônicas e covalentes, pontes de hidrogênio (Guaratini & Zanoni, 2000).

Em condições alcalinas, pH entre 9 e 12, concentração de sal entre 40 e 100 g/L, e em altas temperaturas (30 - 70 °C), corantes reativos formam um grupo reagente de vinil sulfona ( $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) que promove ligações com as fibras. No entanto, pode não ocorrer afinidade do produto com a fibra, resultando na não formação da ligação covalente. Isso pode acarretar um elevado descarte de cor no efluente (Hao et al., 2000). A eficiência de fixação varia de acordo com a classe de azo corante, que é cerca de 98% para os corantes básicos e 50% para os corantes reativos (O'Neill et al., 1999).

Grandes quantidades de sais, tais como nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) são usados no processo para melhorar a fixação dos corante às fibras (Carliell et al., 1998), bem como hidróxido de sódio, que é amplamente aplicado para aumentar o pH para a faixa alcalina. Estima-se que durante o processo de mercerização o peso destes sais pode atingir 20% do peso de fibra (EPA, 1997).

## 2.4 PROBLEMAS ASSOCIADOS AOS CORANTES

Uma das maiores problemáticas do efluente têxtil é proveniente do alto teor de cor, que resultam da má fixação do corante à fibra devido a falhas durante o processo de tingimento; pesquisadores indicam que as perdas chegam a ordem de 5 a 40%. (Coughlin et al., 2003;

Forgacs et al., 2004; Liao et al., 2013). Podendo em corantes reativos chegar a 50% quando o tipo de fibra for celulose, segundo a EWA (2005).

A poluição dos corpos aquáticos por efluentes da indústria têxtil provoca alterações nos ciclos bioquímicos na natureza, podendo causar toxicidade aguda e crônica às comunidades ali presentes (Banat et al., 1996).

Órgão internacional criado em 1974, o *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry* (ETAD), vem trabalhando por meio de fiscalização, para tentar amenizar os danos causados ao meio ambiente (Zanoni & Carneiro, 2001).

Os riscos crônicos dos corantes estão relacionados com as etapas de biotransformação, ou seja, os compostos gerados pela quebra das estruturas do corante podem gerar compostos com propriedades cancerígenas e/ou mutagênicas, como por exemplo, as aminas aromáticas (Kudlich et al., 1996; Zanoni & Carneiro, 2001).

A forma de aplicação e o tempo de exposição são os principais riscos toxicológicos quando se diz respeito à saúde humana (Guaratini & Zanoni, 2000). O EEA (European Environmental Agency) e UNEP (United Nations Environment Programme) ressaltam que a maioria dos mais de mil produtos químicos manufaturados e usados, não disponibiliza dados de toxicidade e eco-toxicidade que indiquem seus riscos (Pinheiro et al., 2004).

Segundo Chen (2002) a toxicidade de corantes e seus produtos intermediários desempenha um papel crucial na descoloração e degradação do corante, sendo segundo Wuhrmann e Mechsner (1980) um dos passos limitantes para a degradação bacteriana dos azo-corantes, é devido a absorção microbiana em compartimentos intracelulares. A biodegradação de compostos tóxicos inclui várias rotas de metabolismo, tais como mineralização, hidrólise e co-metabolismo. Acredita-se que somente 10% dos microrganismos que degradam esses corantes, promovem a completa mineralização dos mesmos (Dong et al., 2003).

A degradação dos compostos tipo azo segue um metabolismo redutivo e formam aminas aromáticas, geralmente incolores, como principal produto da clivagem das suas ligações (Banat et al., 1996; Chagas & Durrant, 2001; Ong et al., 2005). As aminas resultantes do processo podem, ou não, tornarem-se prejudiciais, uma vez que processo idêntico ocorre no interior de seres vivos (Chung & Cernigliab, 1992; Pinheiro et al., 2004; Platzek et al., 1999; Mendez-Paz et al., 2005a). No século XIX surgiram os primeiros estudos envolvendo as aminas aromáticas (Guaratini & Zanoni, 2000), entretanto, ainda hoje, pouco se conhece sobre algumas aminas hidrofílicas, resultantes da clivagem redutiva dos corantes (Pinheiro et al., 2004).

Estudos indicam que a maioria das aminas aromáticas são mineralizadas em meio aeróbio (Baird et al., 1977; Brown e Laboureur 1983). De forma que, para a completa

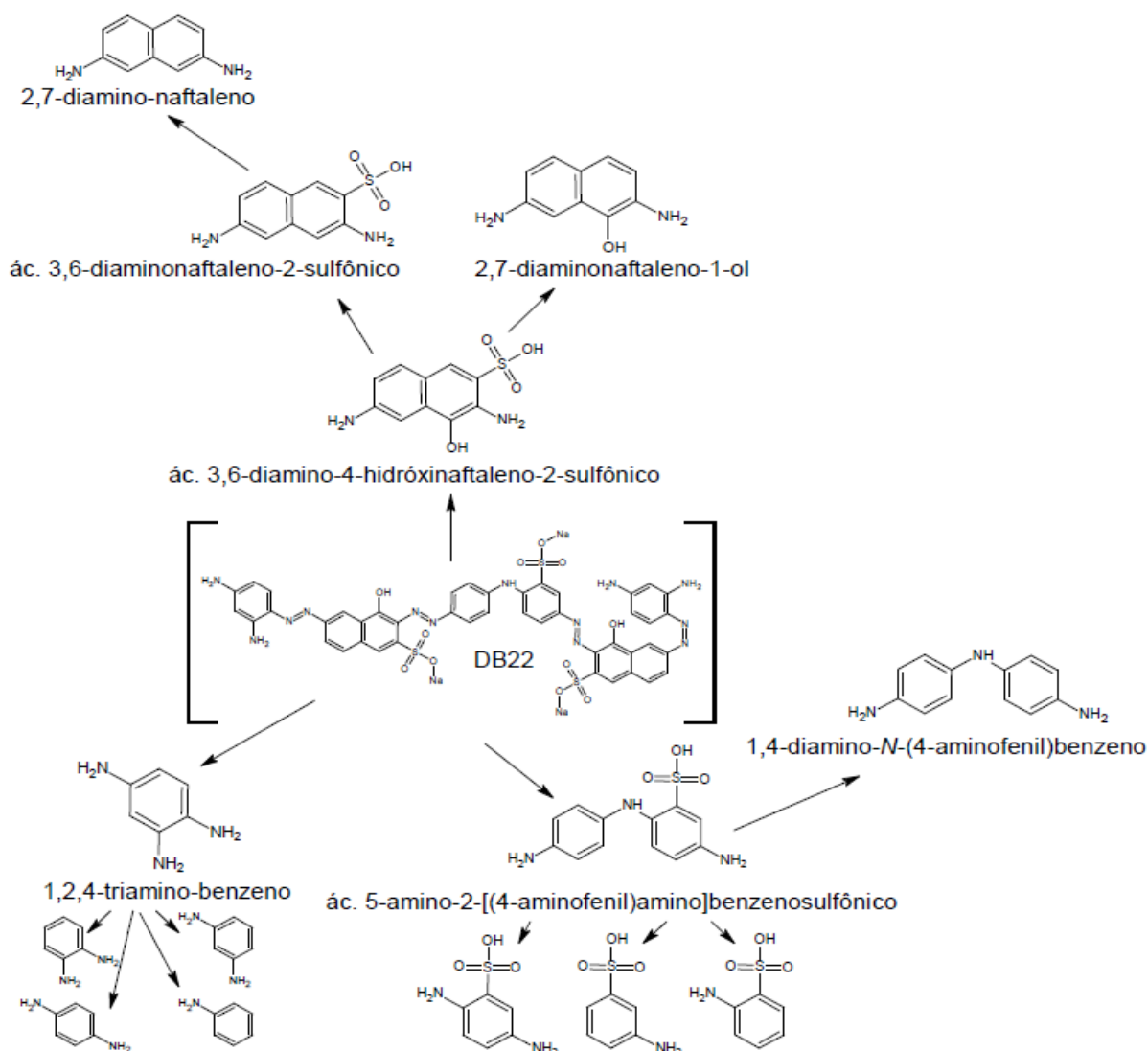


mineralização dos corantes azo por vias biológicas, uma combinação dos processos anaeróbio e aeróbio é requerida (Walker 1970; Weber e Wolfe 1987; Carliell *et al.* 1995; Field *et al.* 1995; Razo-Flores *et al.* 1997; Stolz, 2001; Madigan *et al.*, 2006; Pandey *et al.* 2007).

Apesar da combinação dos processos anaeróbio e aeróbio representar rota bem estabelecida para a completa mineralização dos corantes do tipo azo, alguns autores relatam uma habilidade auto-oxidativa das amins aromáticas, formando novos compostos. Para Jonstrup *et al.*, (2011) essa autooxidação ocorre mais rapidamente que a degradação biológica e os produtos da auto-oxidação das amins aromáticas são recalcitrantes.

O corante tetra-azo Direct Black 22 (DB22) é um dos mais utilizados na região do APL pernambucano e algumas potenciais amins aromáticas, formadas a partir da quebra das ligações azo em condições anaeróbias, são apresentados na Figura 2 (Silva, 2016).

**FIGURA 2** - Potenciais amins aromáticas formadas a partir da degradação anaeróbia do corante tetra-azo Direct Black 22.



Fonte: Silva (2016)

## 2.5 PROCESSOS DE DESCOLORAÇÃO

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objetivo de grande interesse nos últimos anos devido ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais.

Diferentes processos para remoção de cor incluem processos físicos, químicos, elétricos e biológicos (Tabela 3). Todos apresentam vantagens e desvantagens. Alguns processos são limitados pelo pH, salinidade, solubilidade do corante, produção de subprodutos tóxicos, tipo de corante, geração de grande volume de lodo, alto custo de manutenção.

Sendo a natureza dos corantes, normalmente, complexa, torna-se necessário considerar a remoção de cor e redução de carga orgânica como partes integradas do processo para que ocorra remoção dos compostos de interesse, com ganho para o meio ambiente.

Atualmente não existe um único tratamento considerado totalmente eficiente, devido a complexidade dos efluentes têxteis. O que se observa é que a combinação de diferentes métodos de tratamento é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada de maneira mais rápida e econômica (Crini, 2006).

**TABELA 3** - Descrição dos processos de tratamento utilizados para descoloração de efluentes têxteis

| Processo              | Processo                          | Exemplos                                                                                                | Referência                     |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Físico</b>         | Membrana                          | Nanofiltração                                                                                           | Chollom et al. 2015            |
|                       | Flotação                          | Eletroflotação                                                                                          | Chenik et al., 2013            |
| <b>Químico</b>        | Coagulação/precipitação           | Ferro, alumínio, polímeros                                                                              | Pajootan et al., 2011          |
|                       | Cloração/ozonização               | Cl <sub>2</sub> , NaOCl, ozônio                                                                         | Hao et al., 2000               |
|                       | Adsorção                          | Carbão ou outros materiais de baixo custo                                                               | Forrestal et al. (2012a)       |
|                       | Fenton                            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(II)                                                                   | El-Desoky et al. 2010          |
|                       | Permuta iônica                    | Resina de troca iônica                                                                                  | Harnisch et al., 2008          |
|                       | Extração de par iônico            | Aminas reagindo com grupos sulfônicos formando pares hidrofóbicos de íons e acumulados em meio orgânico | Steenkenrichter e Kermer, 1992 |
| <b>Fotocatalítico</b> | UV; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UVO <sub>3</sub> , UV/TiO <sub>2</sub>                               | Kulkarni et al., 2014          |
| <b>Biológico</b>      | Anaeróbio/aeróbio/anóxico         | Lodos ativados                                                                                          | Amaral et al., 2017            |
|                       |                                   | UASB                                                                                                    |                                |

|                      |                                   |                          |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|
|                      |                                   | Amorim et al., 2013      |
| <b>Eletroquímico</b> | Oxidação/redução                  | Gavazza et al. 2015      |
|                      |                                   | Migliorinia et al., 2017 |
|                      | Eletrocoagulação, eletro-oxidação |                          |

Métodos físicos e/ou químicos e biológicos assim como combinações são as técnicas mais aplicadas no tratamento de efluente (Tabela 3). Nos métodos físicos/químicos a possibilidade de uma poluição secundária, devido ao uso de produtos químicos e a produção de lodos concentrados, deve ser considerada, além do alto consumo de energia (Saratale et al., 2011; Eichlerová et al., 2007).

O método eletroquímico apresenta entre outras vantagens, equipamentos simples de operação fácil e baixo custo operacional (Dirany et al., 2012; Chu et al. 2013). Não é necessário adição de produtos químicos, não produz lodo e pode atingir a degradação completa de poluentes orgânicos persistentes (Panizza et al., 2001).

No entanto, os processos eletroquímicos são heterogêneos, podendo o processo sofrer limitações relacionadas ao transporte de massa, sendo a área específica do eletrodo um parâmetro extremamente relevante. O custo pode elevar-se pelo alto consumo de energia e uso de eletrodos sacrifício (Mu et al., 2009).

Assim, os eletrodos devem ser compostos de materiais estáveis e que apresentem atividade inalterada pela composição do meio, sendo a escolha do material influenciadora da eficiência do processo (Pacheco, 2007).

Kariyajjanavar et al. (2013) aplicaram método eletroquímico usando eletrodos de grafite em meio básico e densidade de corrente de  $170 \text{ A.m}^{-2}$ , para o corante têxtil C.I. Vat Black 27. Os autores observaram eficiência de remoção de cor e DQO de 98% e 68%, respectivamente, com  $25 \text{ g.L}^{-1}$  de NaCl em 240 min.

Cerón-Rivera et al. (2004) trataram eletroquimicamente efluente contendo o corante Reactive black 5 (CBWB); usando eletrodos de liga de diamante, alumínio, cobre e ferro-zinco; aplicando potenciais na faixa de 1,0 a 2,5 V; a remoção de cor foi de 95% e a de DQO de até 67% no caso de solução de corante CBWB tratada com os eletrodos de cobre e ferro, durante 40 min.

Kariyajjanavar et al. (2013) trataram efluente contendo o corante C.I. Vat Brown 1, utilizando eletrodos de grafite. Eficiências máximas de remoção de cor de 94,55% e DQO de 82,49% foram alcançadas com adição de  $25 \text{ g.L}^{-1}$  de NaCl em 240 min. Os resultados

experimentais indicaram que o pH inicial, a densidade de corrente e os eletrólitos de suporte desempenham um papel importante na degradação do corante.

Os tratamentos biológicos surgem como uma alternativa econômica e eficiente, uma vez que estudos constataam a existência de microrganismos versáteis capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a baixo custo operacional (Kunz et al., 2002; Saratale et al., 2009c; Ferraz et al., 2011; Amaral et al., 2014; Carvalho et al., 2017). Sendo que a eficiência depende da adaptação dos microrganismos, sendo necessário o uso de quão grande riqueza de espécie (Pandey et al., 2007; Dawkar et al., 2008; Saratale et al., 2009b; Silva et al., 2016; Carvalho, et al., 2016).

O processo anaeróbio-aeróbio é mais utilizado por ser simples e de baixo custo (Wang et al., 2014; Amaral et al., 2015; Menezes et al., 2017; Marcelino et al., 2017). Na fase anaeróbia ocorre a clivagem das ligações azo, formando aminas aromáticas, incolores, que são mineralizadas no compartimento aeróbio (Chan et al., 2009; Wang et al., 2014).

Lourenço et al. (2001) estudaram a remoção de cor em efluentes têxteis contendo os corantes monazo e diazo Remazol Brilliant Violet 5R e Remazol Black B, respectivamente, em um SBR. Os autores obtiveram 90% remoção de cor para o corante violeta e 75% para o corante preto, em um ciclo de 24h, tempo de retenção do lodo de 15 dias e fase aerada de 10h. Balapure et al. (2016) em um processo anaeróbio-microaerofílico obteve na fase anaeróbia 80% de remoção de cor e 99% no tratamento combinado em 60h.

Isik e Sponza (2008) utilizaram um sistema de reator anaeróbio-aeróbio para tratar uma mistura de corantes azo (Reactive Black 5, Direct Red 28, Direct Black 38, Direct Brown 2 e Direct Yellow 12), durante 186 dias. As eficiências de remoção de cor e DQO foram de 91% e 97%, respectivamente, para TDH de 19,17 dias e 91% e 84%, respectivamente, para THD de 1,22 dias. A remoção de aminas aromáticas, ocorreu na porção aeróbia e ficou entre 70-85% em TDHs de 8,85 e 6,05 dias, respectivamente.

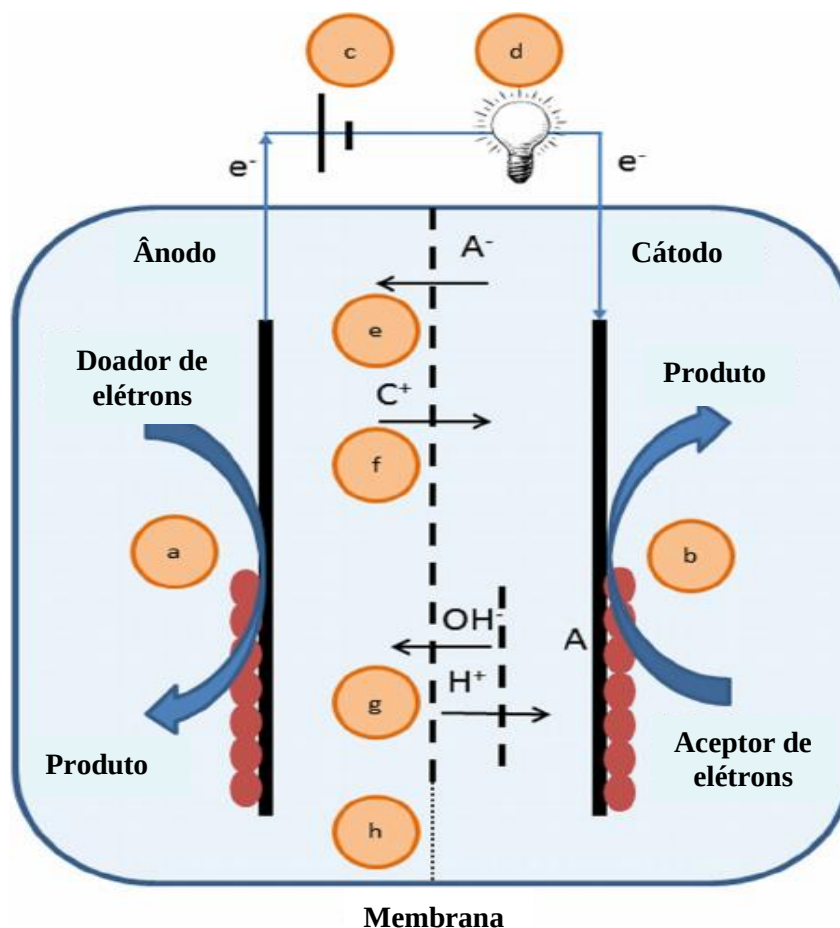
Mesmo reconhecendo que o processo biológico é mais econômico, para alguns corantes a biodegradação não é consistente, alguns são muito estáveis a luz, a temperatura e não biodegradáveis, sendo assim difíceis de ser tratados biologicamente (Kariyajjanavar et al., 2013). Fatores como capacidade de degradação de certos microrganismos, variações de pH ou de concentração podem inibir ou paralisar o processo de metabolização (Slokar *et al.*, 1998). Neste contexto, a técnica eletroquímica é considerada um meio poderoso para o tratamento de águas residuárias de tingimento (Kariyajjanavar et al., 2013).

## 2.6 SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (SBE)

Nos últimos anos, a tecnologia bioeletroquímica tem apresentado grande potencial na descoloração dos corantes azo, devido às suas características inovadoras e benefícios ambientais (Fernando et al., 2012; Hou et al., 2012; Luo et al., 2011; Li et al., 2010; Mu et al., 2009; Solanki et al., 2013).

No ânodo, a matéria orgânica é oxidada pelas bactérias eletroquimicamente ativas, que transferem os elétrons produzidos ao ânodo e por circuito externo chegam ao cátodo produzindo diferença de potencial (Figura 3). Os prótons migram através da membrana de permuta iônica para o cátodo onde se combinam com os elétrons e o corante azo levando a degradação das ligações azo, resultando em aminas aromáticas (Frijters et al., 2006; Solanki et al., 2013) ou combinam com o oxigênio e os elétrons para formar água (Chaudhuri e Lovley, 2003).

**FIGURA 3** - Esquema de um sistema bioeletroquímico



Adaptado Dopson et al., 2015. O sistema SBE, consiste de ânodo, onde a substância doadora de elétrons é oxidada (a), e de cátodo, onde a substância aceptora de elétrons é reduzida (b), separados por uma membrana. A energia é aplicada por meio de uma fonte de alimentação externa em Células de Eletrolise Microbiana (MECs) (c) ou colhida do sistema em Células de Combustível Microbiana (MFCs) (d). Os compartimentos do ânodo e do cátodo podem ser separados por vários tipos de membranas ou ser um único compartimento sem uma membrana de permuta iônica (h).

Os SBEs reduzem o excesso de potencial de reações eletroquímicas por conduzirem o sistema de reação próximo ao equilíbrio termodinâmico resultando em maior eficiência no processo de tratamento, do que um processo eletroquímico convencional (Huang et al. 2010). As bactérias presentes na superfície dos eletrodos fornecem ou aceitam elétrons cooperando com o fluxo dos mesmos no SBE. Assim, em geral, o SBE apresenta eficiências maiores que os processos biológicos convencionais e processos eletroquímicos (Tabela 4).

**TABELA 4** - Comparação do SBE, processos biológicos convencionais e processos eletroquímicos tratando diferentes tipos de corantes

| SBE                              |                                       |      | Processo biológico convencional                 |       | Processo eletroquímico                                                  |      |                                          |
|----------------------------------|---------------------------------------|------|-------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------|
| Corante                          | (1)                                   | (2)  | (1)                                             | (2)   | (1)                                                                     | (2)  | (R)                                      |
| <b>Active brilliant red X-3B</b> | MFC câmara simples com cátodo aerado, | 0,24 | Bio-adsorção aeróbia                            | 0,043 | -                                                                       | -    | Sun et al., 2009,                        |
|                                  | glicose como cosubstrato              |      | Degradação anaeróbia                            | 0,014 | -                                                                       | -    | Gou et al., 2009                         |
| <b>Congo red</b>                 | MFC dupla câmara, biocátodo aeróbio,  | 0,32 | UASB                                            | 0,18  | -                                                                       | -    | Li et al., 2010                          |
|                                  | glicose como cosubstrato              | 0,43 |                                                 | 0,19  |                                                                         |      | Isik et al., 2005                        |
| <b>Acid Orange 7</b>             | MFC com cátodo abiótico               | 2,48 | Reator em batelada sequencial anaeróbio-aeróbio | 0,12  | Eletrodo multi-cátodo com a presença de 120 mol m <sup>-3</sup> de NaOH | 0,02 | Albuquerque et al., 2005                 |
|                                  |                                       | 4,08 |                                                 | 1,28  |                                                                         | 4,82 | Mu et al., 2009<br>Bechtold et al., 2001 |

Adaptado de Huang et al. 2010. (1) Características do reator e condições de operação; (2) Taxa de remoção (mol m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>); (R) Referências

As tecnologias eletroquímicas microbianas (MET, *microbial electrochemical technologies*) surgem integrando a interação eletroquímica entre microrganismos e eletrodos, permitindo explorar energia contida em biomassa de baixo valor, produzindo produtos de valor agregado (Rabaey et al., 2010a; Schröder et al., 2015).

Os METs primários tratam da interação direta entre microrganismos e eletrodos e METs secundários, baseiam-se em uma interação indireta. O SBE é um dispositivo, no qual um MET

específico é aplicado, sendo frequentemente tratado na literatura como sinônimo do MET primário (Koch e Harnisch, 2016).

Estes sistemas vêm atraindo atenção devido à sua sustentabilidade ambiental, multidisciplinaridade, baixo custo, alta eficiência, operação em temperatura ambiente e geração de subprodutos com valor agregado, como por exemplo, eletricidade e produtos químicos (Pant et al., 2012; Hamelers et al., 2010; Rozendal et al. 2009).

As restrições próprias das METs podem ser compensadas por diversos fatores positivos. Anastas & Warner (1998) definem 12 princípios para a implantação de processos químicos sustentáveis, Tabela 5, os METs se enquadram em 7 princípios:

**TABELA 5 - 12 Princípios da Química Verde**

|                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>*1 - Prevenção</b>                                       | Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração. <i>Os METs exploram o desperdício em vez de o produzir.</i>                                                                                                                                                     |
| <b>*2 – Economia de Átomos</b>                              | Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final. <i>A grande maioria dos materiais utilizados para o processo são incorporados no produto final.</i>                                                          |
| <b>*3 – Síntese de Produtos Menos Perigosos</b>             | Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente. <i>Os microrganismos autossustentados substituem os oxidantes tóxicos e/ou os redutores, o que resulta na minimização dos perigos.</i> |
| <b>4 – Desenvolvimento de produtos seguros e eficientes</b> | É um princípio que se volta para o planejamento da reação química que se quer desenvolver para impedir a formação de resíduos ou substâncias tóxicas.                                                                                                                                                 |
| <b>*5 – Solventes e Auxiliares mais seguros</b>             | O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas. <i>A água é usada como o único solvente.</i>                                                       |

|                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>*6 – Busca pela Eficiência de Energia</b>                                    | A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes. <i>As reações ocorrem à temperatura ambiente e à pressão ambiente.</i> |
| <b>*7 – Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima</b>                           | Sempre que técnica é economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis. <i>Matérias-primas renováveis (misturas complexas contendo, por exemplo, carboidratos) são exploradas.</i>                                                  |
| <b>8 – Evitar derivações desnecessárias</b>                                     | Esse princípio indica a utilização de algumas substâncias nos processos de síntese, os chamados bloqueadores, para impedir que uma reação química aconteça em mais de uma etapa.                                                                                                                              |
| <b>*9 – Catálise</b>                                                            | Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos. <i>O catalisador, isto é, o microrganismo é autoregenerador.</i>                                                                                                                                           |
| <b>10 – Desenvolvimento de produtos degradáveis após o término de vida útil</b> | É necessário desenvolver substâncias químicas que, quando sofrerem a degradação (decomposição), transformem-se em substâncias inócuas, isto é, que não reagem com nenhuma outra substância.                                                                                                                   |
| <b>11 – Monitoramento / controle de processos em tempo real</b>                 | Durante a realização de um processo químico, devemos estar constantemente atentos para que qualquer problema possa ser detectado e corrigido imediatamente, a tempo de evitar qualquer dano ou resíduo no final do processo.                                                                                  |
| <b>12 – Desenvolvimento de processos seguros</b>                                | É o princípio que defende a utilização de todos os outros onze já especificados, pois, com isso, dificilmente acidentes acontecerão durante a produção industrial e ramos afins e, caso aconteça algum acidente, o dano para quem está seguindo esses princípios será mínimo.                                 |

\* Princípios onde se enquadram os METs

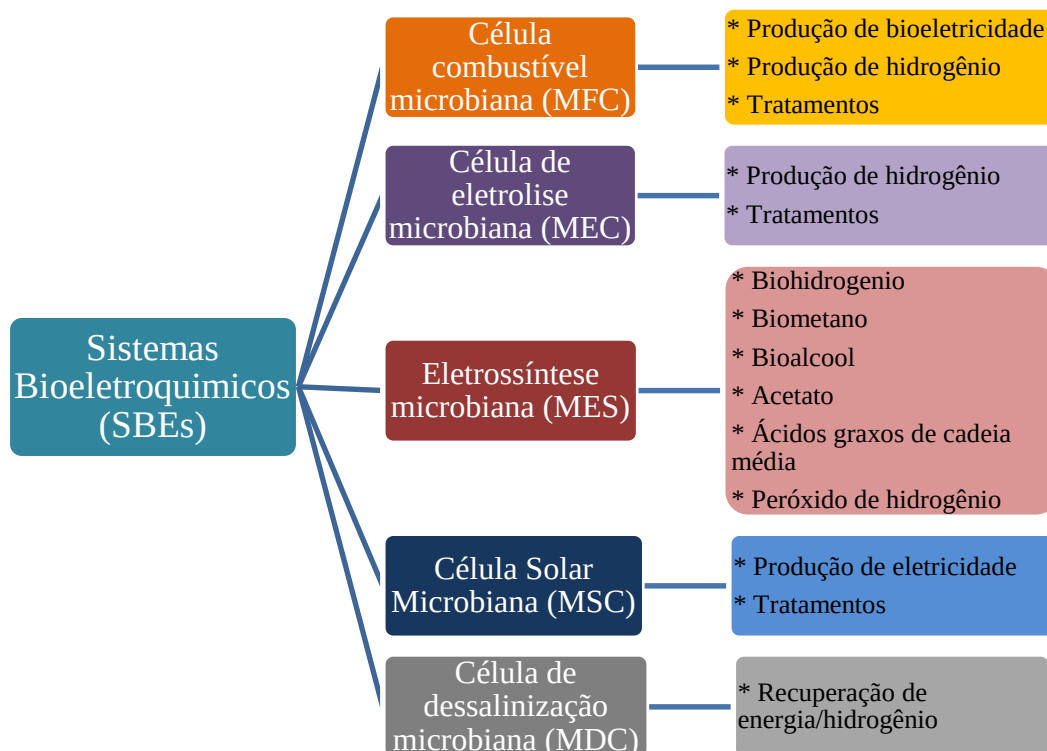


METs/SBEs são caracterizados por um processo biocatalítico, diferentemente do eletroquímico (oxidação/redução). No processo biocatalítico, as reações redox ocorrem extra- e intracelularmente, utilizando produtos que foram oxidados no ânodo e reduzidos no cátodo.

Quando eletricidade é gerada e a energia livre de Gibbs é negativa, o SBE é denominado de célula de combustível microbiana (MFC). Quando a energia de Gibbs é positiva, e torna-se necessário o fornecimento de energia para que ocorra a reação, o SBE passa a ser denominado de célula de eletrolise microbiana (MEC) (Cheng et al., 2009).

Células de combustível microbianas (MFC) acontecem quando a corrente é convertida em eletricidade; célula de eletrólise microbiana (MEC) ocorre quando bactérias transformam energia química em energia elétrica por eletrólise de água através de reações de redução e oxidação (Verstraete e Rabaey, 2006) ou produzem hidrogênio, metano e outros produtos químicos de valor agregado, em ambiente anaeróbio (Rabaey & Rozendal, 2010; Zhang & Angelidaki, 2014).

Com o passar do tempo outras novas configurações e aplicações, além do MFC e MEC foram sendo apresentadas: célula solar microbiana (MSC, *microbial solar cell*), onde bactérias ou plantas fotoautotróficas, por meio de eletrodos, e utilizando energia solar, geram corrente elétrica ou produtos de valor agregado como hidrogênio, metano, etanol, peróxido de hidrogênio (Strik et al., 2011); célula de dessalinização microbiana (MDC, *microbial desalinization cell*), envolve a dessalinização com a recuperação do hidrogênio (Cao et al., 2009; Luo et al., 2011; Choi e Sang, 2016; Zhang e Angelidaki, 2014) e eletrossíntese microbiana (MES, *microbial electrosynthesis cell*) que utiliza os elétrons do cátodo para produção de combustível e compostos bioquímicos com valor agregado associado (Van Eerten-Jansen et al., 2015; Speers et al., 2014; Choi et al., 2014; Cheng et al., 2009; Rabaey e Rozendal, 2010) (Figura 4).

**FIGURA 4** - Esquema ilustrativo dos tipos de sistemas bioeletroquímicos (SBE)

Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2017)

Os SBE têm seu mecanismo baseado resumidamente em microrganismos eletroativos que oxidam a matéria orgânica produzindo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), elétrons ( $e^-$ ) e prótons ( $\text{H}^+$ ) na presença de potencial elétrico externo (Wrana et al., 2010) e transferem esses elétrons para o ânodo; em seguida esses elétrons passam, através de um circuito externo para o cátodo, onde eles são utilizados em reações de oxirredução (Fornero et al., 2010; Desloover et al., 2012; Wang e Ren, 2013).

### 2.6.1 Microrganismos no SBE

No sistema bioeletroquímico bactérias eletroquimicamente ativas (BEA) convertem a energia química armazenada nos substratos orgânicos ou inorgânicos em energia elétrica durante a respiração anaeróbia (Logan, 2009; Lovley, 2006; Bond et al., 2002; Chaudhuri e Lovley, 2003; Rabaey e Verstraete, 2005). Essa conversão de energia biológica no eletrodo de um SBE deve ser referida como biotransformação (Schröder, 2007).

Por também necessitarem de energia para manutenção da própria vida, os microrganismos facilitam a conversão da energia química do substrato em eletricidade, mas também reservam uma parte da energia livre de Gibbs para sua sobrevivência e reprodução (Equação 1).

Assim:

$$\Delta G^{\theta'}_{SBE} = \Delta G^{\theta'}_{TOTAL} - \Delta G^{\theta'}_{biol} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

$\Delta G^{\theta'}_{SBE}$  é a energia do sistema

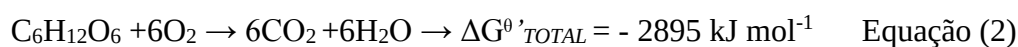
$\Delta G^{\theta'}_{TOTAL}$  é a energia total

$\Delta G^{\theta'}_{biol}$  é a energia biológica

É importante que um equilíbrio de transferência de metabólicos e elétrons seja encontrado. O ganho de energia é vital para o microrganismo, mas se esse ganho se tornar muito elevado, a eficiência energética do SBE pode ser afetada, além do crescimento celular indesejado e o acúmulo de biomassa.

Estudos indicam que o processo de transferência de elétrons no ânodo é mais bem conhecido do que o no cátodo, em que esse processo ainda é pouco aprofundado. Diferentes mecanismos de transferência desses elétrons e sua contribuição para o balanço energético global de um SBE microbiano são conhecidos e descritos.

Usando a glicose como exemplo, podemos visualizar a reação padrão de oxidação do substrato (Equação 2) (Harnisch et al., 2011):



Para oxidação total da glicose, são transferidos 24 mol de elétrons e 120,6 kJ são liberados por cada mole. Quando substrato e aceptores de elétrons microbianos diferem quanto ao número de elétrons, o cálculo é feito com base na energia transferida por mol de elétrons. As medidas eletroquímicas também auxiliam na informação termodinâmica da transferência a partir da relação linear entre a diferença de potencial entre doador eceptor de elétrons (Equação 3).

$$\Delta G^{\theta'} = - nF [E^{\theta'}_{\text{aceptor}} - E^{\theta'}_{\text{glicose}}] \quad \text{Equação (3)}$$

Em que:

$\Delta G^{\theta'}$  é a energia livre da reação

$n$  é o número de elétrons transferidos;

$F$  a constante de Faraday (96,485 C mol<sup>-1</sup>);

$E^{\theta'}_{\text{aceptor}}$  é a diferença de potencial do acceptor de elétrons

$E^{\theta'}_{\text{glicose}}$  é a diferença de potencial do doador de elétrons

Dentro da capacidade própria de cada microrganismo, eles selecionam os aceptores e doadores de elétrons, solúveis ou insolúveis, com maior potencial disponível (aceptores) e com menor potencial disponível (doadores), tentando maximizar o ganho de energia. Na inexistência de aceptores solúveis, os microrganismos precisam transportar os elétrons para fora da célula, processo chamado de transferência de elétrons extracelular (TEE), para utilizar aceptores insolúveis.

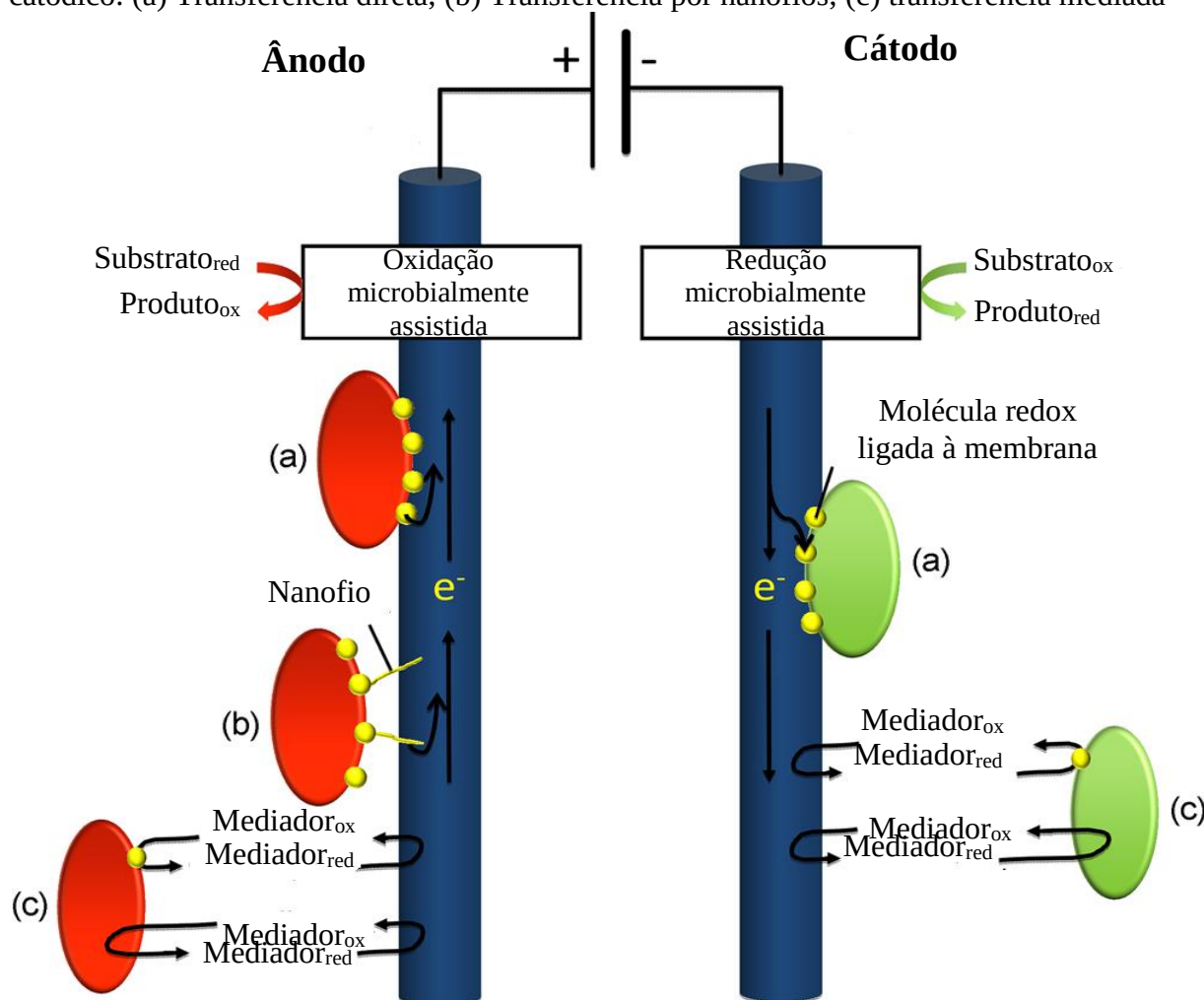
A transferência de elétrons da membrana celular (Figura 5) para o eletrodo ocorre por transferência direta envolvendo proteínas localizadas na superfície das células, como citocromo C ou nanofios (Pant et al., 2012; Lovley, 2011). Esses centros redox da membrana permitem a transferência de elétrons entre a célula e o aceptor sólido de elétrons, podendo esses ser de ocorrência natural ou o ânodo de um SBE.

E por transferência indireta, sem contato físico entre a célula e o eletrodo, onde um composto solúvel orgânico, como por exemplo, ácidos húmicos, ou inorgânico, como enxofre ou hidrogênio, reduz-se ou oxida-se e difunde em direção ao aceptor ou doador de elétrons insolúvel; esta transferência pode ocorrer ainda com o uso de mediadores redox (artificial ou auto-produzido) (Schaetzle et al., 2009; Marsili et al., 2008; Rabaey et al., 2005).

As estratégias de TEE já vêm sendo estudadas há algum tempo. Lovley et al. (1996) e Canstein et al. (2008) entre outros verificam a produção ou uso de moléculas solúveis que transportam os elétrons para fora da célula até os aceptores. Arnold et al. (1988) e Nealson e Saffarini (1994) relatam a interação indireta de membranas celulares com superfícies eletronicamente ativas. Reguera et al. (2005) e Gorby et al. (2006) observam a construção de apêndices extracelulares eletronicamente condutores referidos como "nanofios" bacterianos.

Mesmo que a complexidade dos ecossistemas não tenha permitido ainda a total compreensão dos mecanismos que envolvem a TEE, faz-se necessário o entendimento dos fatores que induzem e controlam essas transferências, para que sejam empregados no melhoramento dos SBEs.

**FIGURA 5** - Ilustração dos mecanismos microbianos de interação com eletrodo anódico e catódico: (a) Transferência direta; (b) Transferência por nanofios; (c) transferência mediada



Fonte: Adaptado Koch 2016

Recentemente, o uso de comunidades microbianas mistas tem recebido muita atenção devido a sua estabilidade, robustez, adaptabilidade de nutrientes, resistência ao estresse e a tendência geral para produzir densidades de corrente maior do que aqueles obtidos utilizando culturas puras (Solanki, et al., 2013).

Mu et al. (2009) empregaram o sistema bioeletroquímico de dupla câmara e uso de acetato para descoloração de "Acid orange 7", obtendo porcentagens de descoloração acima de 78,7% com concentração de 0,19 mM do corante. Wang et al. (2013) alcançaram eficiências de 60,8% em sistemas dupla câmara e 83,7% em sistemas de câmara simples para remoção do azo corante amido Black 10B em um período de 10 h.

Kong et al. (2013) obtiveram valores de eficiência ente 89 e 99% operando um SBE modificado - tipo manga com estrutura compacta, para descoloração do corante azo (laranja

ácido 7, AO7), utilizando concentrações entre 0,14 e 2,00 mM e tempos variando entre 1 e 12h. Sendo a combinação mais eficiente aquela em a concentração foi de 0,20mM e o tempo 6h.

Sun et al. (2009), utilizando um SBE de câmara simples com cátodo aerado e glicose como cosubstrato, alcançaram níveis de eficiência descoloração de 90%, para concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> e 77% para concentrações de 1500 mg L<sup>-1</sup> para o azo corante “Active brilhante red”.

Liu et al. (2009) operou um MFC dupla câmara com *Klebsiella pneumoniae* no ânodo e o azo corante “Methyl Orange” no cátodo e obteve uma descoloração de 100% quando o corante em concentração de 0,05mM em 3h.

Jia et al. (1999), utilizaram corantes comerciais “Vat Dark Blue VB” e “Acid red B”, para testar a eficiência do processo eletroquímico. Utilizou ACF (action carbon fiber) como eletrodo no ânodo, conseguindo os seguintes resultados na remoção de cor e DQO, no tempo de 60 minutos e a uma voltagem de 25 V: “Vat Dark Blue VB” 98,9% e Acid red B 93,3%; “Vat Dark Blue VB” 73,2% e Acid red B 40,3%, respectivamente.

Cao et al. (2010) utilizaram glicose, acetato de sódio e etanol separadamente, como cosubstratos para a geração de bioeletricidade e degradação do vermelho congo, simultaneamente, em um CCM única câmara e membrana de troca de prótons (MTP) com cátodo aerado. Os resultados mostram que mais de 98% de descoloração na concentração de corante de 300 mg/L foram atingidas dentro de 36 h para todos os cosubstratos testados durante a geração de eletricidade, demonstrando a viabilidade da utilização de vários cosubstratos para simultânea descoloração de vermelho Congo e geração de bioeletricidade no CCM e mostrou que a glicose foi o preferido cosubstrato.

Wang et al. (2013) analisaram a eficiência de remoção de corante azo “amido Black 10B” com presença e ausência da membrana de troca iônica. A eficiência de remoção em presença da membrana foi de 60,8%, caindo para 20,5% depois de retirada da membrana. Foi então, elevado o gradiente de concentração de corante azo para aclimação do biofilme do ânodo, que apresentou sensibilidade a toxicidade do corante. Verificou-se um aumento da eficiência de remoção 10h após a aclimação, sendo a mesma de 73,3%. Resultados indicam a viabilidade para remoção do corante azo em SBE de câmara única. A ausência de membrana não só diminuiu a resistência interna, como aumentou a densidade de corrente e a remoção do corante azo.

Vlyssides *et al.* (1999), usaram a oxidação eletroquímica com eletrodos de Ti/Pt (ânodo) e aço inoxidável 304 (cátodo) para tratar águas residuárias que apresentavam corantes Azo Reativos em sua constituição. A densidade de corrente utilizada foi de 0,89 mA/cm<sup>2</sup> e o tempo

reacional foi de 18 minutos, obtendo assim taxas de remoção de cor de 100%, de DQO de 86% e um consumo energético médio de 21 KW.h/Kg de DQO.

Tartakovsky e Guiot (2003) em seus estudos apontam que ao aplicar uma diferença de potencial suficiente entre o ânodo e cátodo ( $\sim 3\text{-}5\text{ V}$ ), uma combinação de eletroquímica (eletrólise da água) e reações microbiológicas num único volume do reator é fornecida. Microrganismos anaeróbios facultativos utilizam rapidamente o oxigênio gerado pela eletrólise da água no ânodo (e mantém as concentrações de oxigênio dissolvido), aumentando a atividade hidrolítica.

Kong et al. (2014) utilizando SBE de câmara única, com biocátodo e bioânodo para descolorir o corante azo Vermelho Congo, obtiveram eficiência de descoloração de  $98,3\% \pm 1,3\%$  em 23h, significativamente maior do que a solução mista em SBE de dupla câmara ( $67,2 \pm 3,5\%$ ) ( $P < 0,005$ ). Provou que a combinação de bioânodos e biocátodos com implantação adequada de eletrodos poderia acelerar a descoloração do corante azo vermelho Congo, o que seria um grande potencial para a aplicação de tecnologia bioeletroquímica no tratamento de águas residuais de corante azo.

### **2.6.2 Ânodo, cátodo e membranas**

Na maioria das vezes o cátodo e o ânodo são confeccionados com o mesmo material. Para o ânodo, é necessário um material que seja bom condutor elétrico, possua alta porosidade, não seja corrosivo e que seja viável economicamente (Logan, 2008). O carbono e grafite, por apresentarem essas características, são bastante utilizados em diversas configurações como papel carbono (Zhang et al., 2012), malha de carbono (Liu et al., 2012), espumas de carbono (Lepage et al., 2012) e carbono vítreo reticulado (Lepage et al., 2012), espuma de grafite (Kramer, 2012), feltro de grafite (Zhang et al., 2012) e barras de grafite (Cai et al., 2013).

Outros materiais, como o titânio, estão sendo estudados, devido a sua natureza inerte. No entanto apresenta um custo mais alto. Outros materiais de menor custo, baixa corrosividade e que sejam bons condutores, devem ser estudados.

O cátodo por sua vez deve apresentar as mesmas características, exceto com relação a fixação de bactérias. No cátodo é possível utilizar um catalisador como a platina ou apenas adicionar ferricianeto na câmara catódica, que desempenhará um papel semelhante ao do catalisador (Logan et al., 2006).

No SBEs, as membranas de troca iônica (MTI), separam as câmaras do ânodo e cátodo, não permitindo que a matéria orgânica presente no ânodo chegue ao cátodo e vice-versa, facilitam o transporte de prótons, evitam a mistura de gases. O uso da membrana afeta o controle do pH, sendo uma das variáveis mais críticas do seu uso, pois afetam o desempenho do sistema.

As membranas desempenham importante papel nos processos. A oxidação no ânodo produz prótons e elétrons, os elétrons passam para o cátodo pelo circuito elétrico e, para sustentar a eletroneutralidade, os prótons são transportados através da membrana para o cátodo (Rozendal et al., 2006).

A membrana Nafion (DuPont/Chemours) é conhecida por apresentar um bom desempenho e sua morfologia e propriedades foram extensivamente estudadas (Banerjee e Curtin, 2004; Mauritz e Moore 2004); é formada basicamente por um esqueleto de fluorcarbonetos hidrofóbicos anexados a grupos sulfonados hidrófilos (Slade et al., 2002).

## 2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto na revisão, uma grande quantidade de trabalhos sobre descoloração de corante azo por métodos físico-químicos, biológicos e eletroquímicos, é encontrada. Estudos com sistemas bioeletroquímicos, para o mesmo fim, são mais recentes e esse foi o método utilizado neste estudo para comparar com resultados já existentes, para descoloração do DB22. Nenhum estudo, utilizando processos bioeletroquímicos; nas configurações aplicadas; na degradação do corante tetra-azo Direct Black 22, um corante reconhecidamente estável e de alto peso molecular, foi encontrado.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de sistema eletroquímico (biótico e abiótico) para remoção do corante tetra-azo DB22 de efluente têxtil sintético.

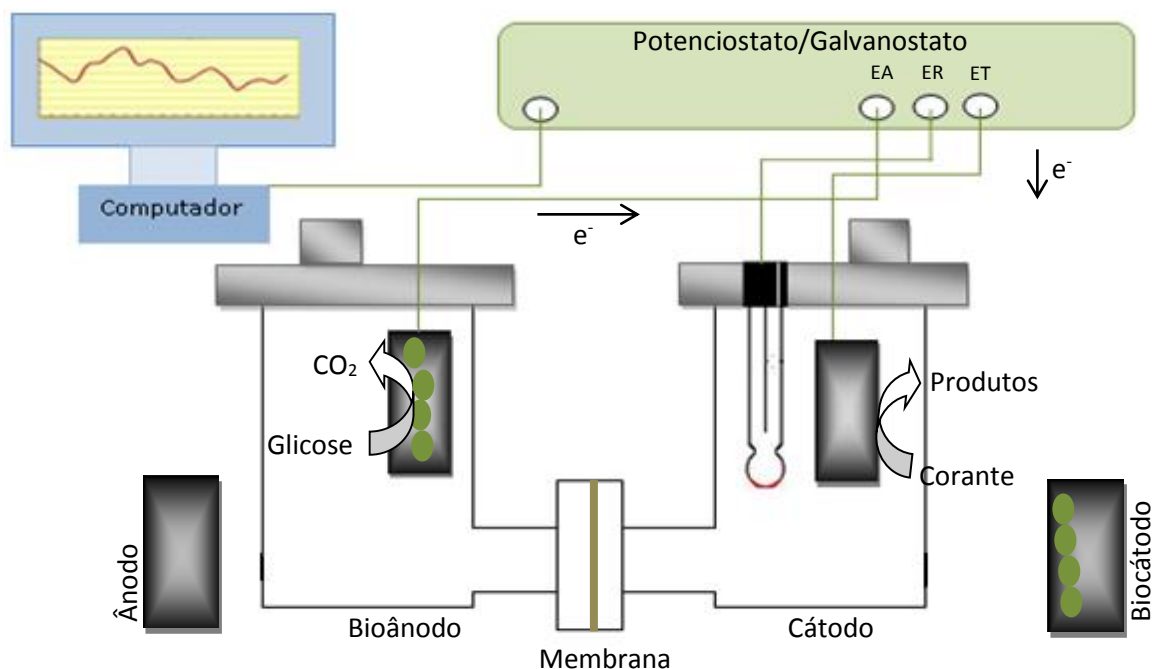
#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a influência da introdução de biomassa microbiana no ânodo/cátodo, alternadamente ou em conjunto, sobre a remoção do azo corante Direct Black 22 (DB22) e de matéria orgânica em sistema eletroquímico;
- b) Avaliar a influência das variáveis: concentração da solução tampão (1,5 e 50 mM), potencial constante (-1,6; -1,3 e -1,0V) e corrente constante (-0,1; -0,2; -0,5; -2,0 e -5,0 mA) sobre a remoção de DB22 e matéria orgânica no sistema eletroquímico biótico e/ou abiótico.
- c) Contribuir para o entendimento das rotas metabólicas de degradação do corante tetra-azo DB22 sob condições eletroquímicas e bioeletroquímicas.

#### 3.3 HIPÓTESES

A hipótese a ser investigada é que as duplas ligações (N=N) do DB22 sejam reduzidas utilizando 4 e<sup>-</sup> provenientes do cátodo biótico ou abiótico, originados a partir de processo oxidativo no ânodo, ou fornecidos pela fonte elétrica, resultando na formação de subprodutos (Figura 6). Pretende-se ainda observar se o O<sub>2</sub>, formado no cátodo pela eletrólise da água, é suficiente para promover a mineralização dos subprodutos formados a partir da quebra das ligações azo. Dessa forma se pretende remover a matéria orgânica no ânodo e o corante no cátodo. Trata-se de pesquisa básica, de desenvolvimento de fundamentos.

**FIGURA 6** - Esquema para realização dos testes eletroquímicos e bioeletroquímicos



Fonte: a autora

EA (Eletrodo auxiliar); ER (eletrodo de referencia); ET (eletrodo de trabalho)

Para testar tal hipótese, foram montados em escala de bancada, testes divididos em duas fases: Fase I – potencial constante (-1,6V, -1,3V e -1,0V) e Fase II – corrente constante (-0,1 mA, -0,2 mA, -0,5 mA, -2,0 mA e - 5,0 mA). Testes eletroquímicos com membrana (ECM) e bioeletroquímicos com membrana (BCM) foram realizados. Os bioeletroquímicos foram conduzidos em três diferentes configurações: (ânodo + biocátodo), (bioânodo + cátodo) e (bioânodo + biocátodo).

Eletrodos de placa de grafite não dopados foram utilizados, além de membrana NAFION 117. Todos os testes foram conduzidos sob agitação constante e temperatura ambiente.

#### 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Saneamento Ambiental (LSA – CTG) e de Eletrossíntese Orgânica (LES – DQF), ambos na Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, campus Recife.

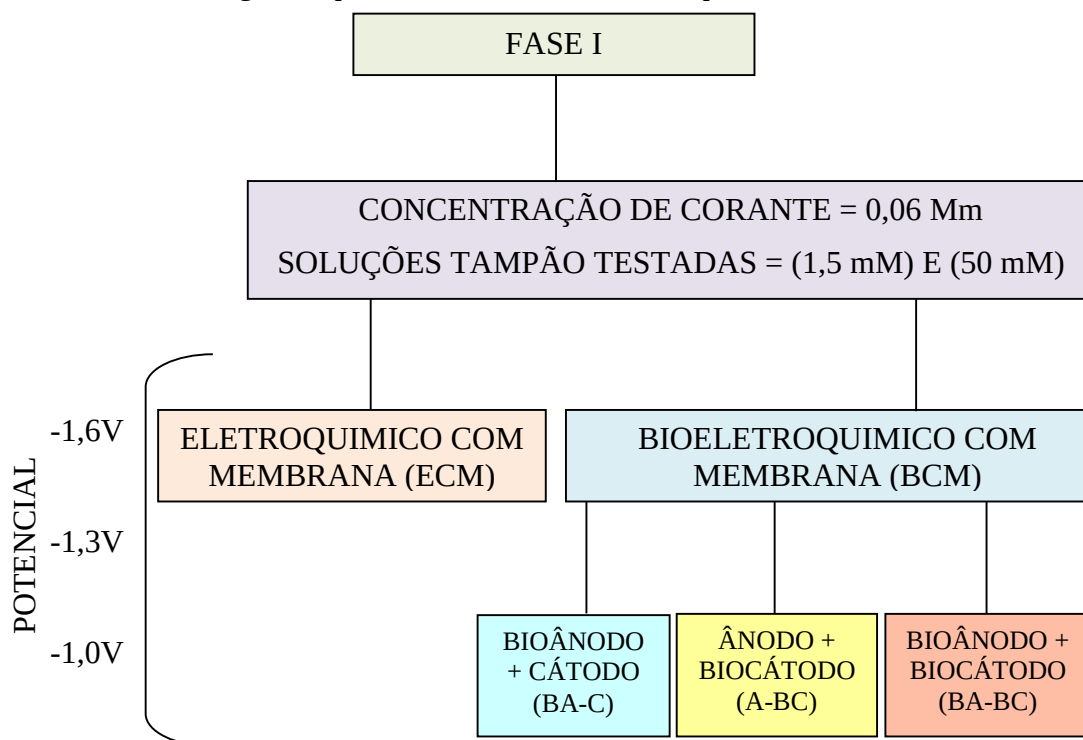
As análises de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foram realizadas pelo Laboratório de Química – UFPE campus do Agreste (LQ-UFPE Agreste) no município de Caruaru. Análises de MALDI-ToF (*Matrix-Assisted Laser Desorption. Ionization – Time of Flight*) e DRX (*Difração de Raios X*) foram realizadas pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

O experimento foi dividido em duas fases (Figura 7 e 8), Fase I e Fase II, caracterizadas pela realização de ensaios com diferentes configurações. Com o intuito de manter o efluente sintético o mais próximo possível do efluente real, foi mantida constante a concentração do corante em 0,06 mM. Duas soluções tampão fosfato foram testadas, soluções A (1,5 mM de tampão fosfato), que condiz com a já presente na solução nutriente e B (50 mM de tampão fosfato), ambas conferindo pH neutro ao eletrólito. Glicose foi utilizada como doadora de elétrons em todos os testes.

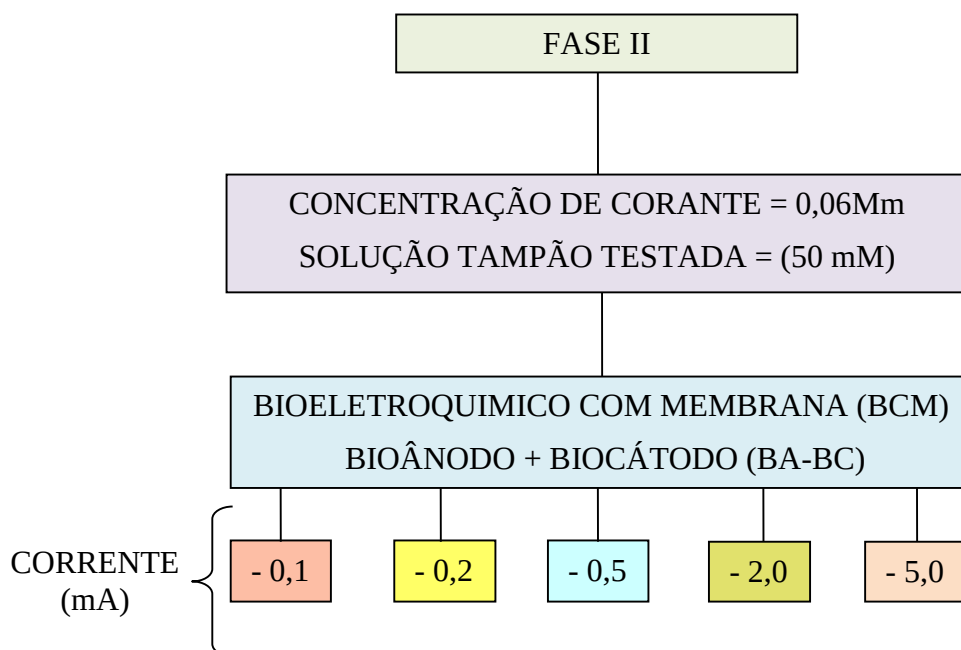
- 1,5 mM (0,044g de  $K_2HPO_4$  e 0,17g de  $KH_2PO_4$ ) (A)
- 50 mM (5 g de  $K_2HPO_4$  e 2,9 g de  $KH_2PO_4$ ) (B)

Tanto a fase I (potencial constante) quanto a fase II (corrente constante) foram realizadas sob agitação constante, temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ C$ ). As amostras eram coletadas pro meio de um tubo de vidro para que não houvesse abertura da célula, sendo a agitação cessada nesse período, para que houvesse retirada da biomassa quando a mesma estava presente.

Na Fase I (Figura 7) o sistema foi ensaiado nos modos eletroquímico e bioeletroquímico, sempre com o uso de membrana (descrita no item 4.1.). O modo bioeletroquímico foi caracterizado pela introdução de biomassa microbiana ora no ânodo, ora no cátodo ou em ambos (Figuras 12, 13 e 14). Em todas as variações avaliadas na Fase I, três valores de potencial elétrico foram aplicados: - 1,6 V; -1,3 V e -1,0 V. Todos os testes foram feitos com repetição para verificar a reprodutibilidade do processo.

**FIGURA 7.** Fluxograma que ilustra os sistemas eletroquímicos testados na Fase I

Já na Fase II (Figura 8) apenas o modo bioeletroquímico de bioânodo e biocátodo foi testado. Foi mantida constante a concentração de corante em 0,06 mM, e o uso da solução tampão fosfato 50 mM. Esta fase teve como variável principal a corrente elétrica, cujos valores testados foram (em mA): -0,1; -0,2; -0,5; -2,0 e -5,0.

**FIGURA 8.** Fluxograma que ilustra os sistemas bioeletroquímicos testados na Fase II

Os valores de potencial elétrico aplicados foram baseados nos resultados do teste de voltametria cíclica, apresentado no item 4.8. Já as correntes foram baseadas nos valores de corrente de FI que resultaram em resultados mais eficientes.

#### 4.1 PARÂMETROS E FREQUÊNCIA DE ANÁLISE

Foram coletadas amostras para análise de concentração de corante, pH, aminas aromáticas e DQO no ânodo e/ou no cátodo. Tais parâmetros foram determinados de acordo com os métodos propostos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), com exceção das aminas aromáticas que foram analisadas qualitativamente, segundo varredura espectrofotométrica indicada por Pinheiro et al. (2004).

Amostras resultantes dos testes da fase II foram submetidas a análise por MALDI-ToF e FTIR com o intuito analisar a rota de degradação do corante, com a identificação de subprodutos. O precipitado resultante do teste eletroquímico com potencial de -1,6V foi submetido a análise de difração por raios X (DRX) para análise da composição do mesmo. O Quadro 1 apresenta as análises que foram realizadas com amostras.

**QUADRO 1.** Parâmetros analisados nas amostras provenientes dos ensaios realizados em FI e FII

| <b>Parâmetro</b>                              | <b>Método analítico</b>                  |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>pH</b>                                     | Potenciométrico (4500-H <sup>+</sup> )*  |
| <b>DQO centrifugada</b>                       | Colorimétrico – refluxo fechado (5220D)* |
| <b>Concentração de corante DB22</b>           | Espectrofotométrico (2120D)*             |
| <b>Aminas Aromáticas</b>                      | Pinheiro et al., 2004**                  |
| <b>Massa iônica</b>                           | MALDI TOF                                |
| <b>Caracterização estrutural de materiais</b> | DRX                                      |
| <b>Caracterização dos compostos orgânicos</b> | FTIR                                     |

Fonte: \*APHA, 2012. \*\* Pinheiro et al., 2004

As amostras foram coletadas no tempo zero (t=0) e em intervalos de tempo (irregulares) de até 72 h após início do experimento para verificar a eficiência do sistema. O intervalo de tempo entre as coletas era variável e baseado no comportamento de remoção de cor detectado no cátodo, a fim de se não se retirar volume de amostras que interferisse no volume de líquido reacional a ponto de alterar o comportamento cinético de remoção de cor (< 16% do volume reacional). Os resultados obtidos a cada coleta serviam de base para antecipação ou adiamento da coleta seguinte de amostra.

Ao verificar o início da remoção de corante, era realizada varredura espectrofotométrica (entre 190 e 800 nm) para avaliação qualitativa da produção de aminas aromáticas, que ocorre entre 200 e 350 nm, conforme indicado por Pinheiro et al. (2004).

Para absorvância no comprimento de onda do corante ( $\lambda_{\text{max}} = 476\text{nm}$ ), as amostras eram diluídas (1:1) usando uma solução tampão de fosfato 50 mM para evitar a auto oxidação. Para evitar a interferência devido à turbidez provocada por material em suspensão, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 15 minutos (centrífuga Mikro 22).

Após centrifugadas, as amostras eram levadas a um espectrofotômetro (Hitachi–Modelo U-2910) onde era realizada a leitura da absorvância em 476 nm. Curva de calibração, com amostras padrão utilizando o mesmo procedimento ora descrito, foi feita para correlacionar absorvância em 476nm com a concentração do corante DB22.

As leituras de pH eram realizadas assim que coletadas as amostras para análise de concentração do corante utilizado uma sonda conectada a um multiparâmetro portátil Hach – Modelo HQ40d.

Para análise DQO (5220D), as amostras eram centrifugadas a 3.000 rpm por 15 minutos (centrífuga Mikro 22), digeridas com o digestor Merck, Spectroquant® TR 420 por 2 horas e lidas no espectrofotômetro Hach - Modelo DR/2010 em comprimento de onda de 620 nm. As absorvâncias era convertidas para  $\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$ . Curva de calibração, com amostras padrão utilizando o mesmo procedimento ora descrito, foi feita para correlacionar absorvância com a concentração de DQO.

## 4.2 INÓCULO

Foram utilizados dois tipos de biomassa para inoculação dos compartimentos: (1) BIOÂNODO: Lodo granular anaeróbio proveniente de reator IC em escala real, utilizado para tratamento de águas residuárias em uma cervejaria, com concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) de  $126,37 \text{ g.L}^{-1}$  (2) BIOCÁTODO: Lodo anaeróbio proveniente de reator UASB em escala de bancada, utilizado para tratamento de efluente têxtil sintético (Amaral et al., 2015), com concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) de  $43,69 \text{ g.L}^{-1}$ .

Antes da inoculação, o lodo ficou em contato com a solução nutriente (Tabela 6) por 48h, sendo esta posteriormente descartada e iniciada operação com a solução correspondente a cada compartimento da célula eletroquímica. O teor de sólidos no licor misto da célula eletroquímica foi  $3 \text{ g SSV.L}^{-1}$ , que resultavam na adição de 6,6 g da biomassa (1) e/ou 19 g da biomassa (2).

## 4.3 SUBSTRATOS DO ÂNODO E CÁTODO

O experimento foi realizado em batelada usando a célula eletroquímica (Figura 10), apresentada no item 4.1. De acordo com o ensaio realizado (fluxogramas apresentados nas Figuras 7 e 8), era adicionada (ou não) biomassa nos compartimentos do ânodo e do cátodo.

O eletrólito utilizado era composto por solução nutriente (Tabela 6), glicose ( $1 \text{ g L}^{-1}$  - DQO de  $1,07 \text{ g O}_2\text{L}^{-1}$ ), NaCl ( $1 \text{ g L}^{-1}$  - salinidade de 3,2) e corante ( $0,06 \text{ mM}$  de DB22), perfazendo uma solução única de 280 mL em cada compartimento. O corante ( $1,2 \text{ mL}$ ) era adicionado a partir de solução estoque de  $14 \text{ mM}$ .

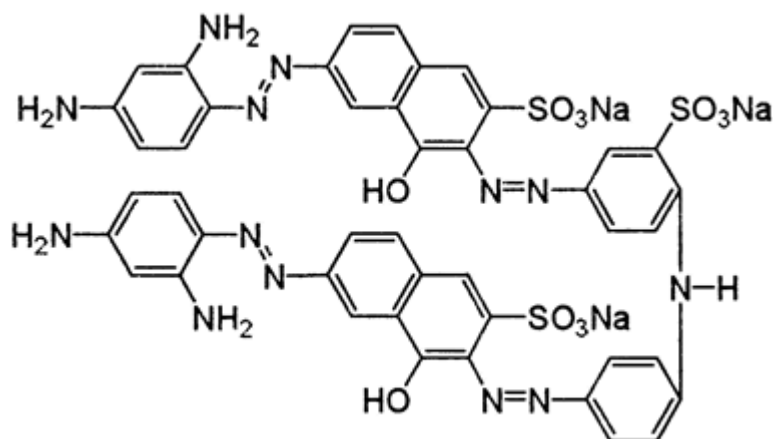
**TABELA 6** - Composição da solução nutriente utilizada

| MACRONUTRIENTES | Reagentes                                           | ( $\text{g L}^{-1}$ ) |
|-----------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
|                 | Ureia                                               | 0,280                 |
|                 | $\text{K}_2\text{HPO}_4$                            | 0,044                 |
|                 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$           | 0,100                 |
|                 | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$           | 0,007                 |
|                 | $\text{KH}_2\text{PO}_4$                            | 0,170                 |
|                 | $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$          | 0,055                 |
|                 | Bicarbonato                                         | 2,000                 |
| MICRONUTRIENTES | $\text{H}_3\text{BO}_3$                             | 0,050                 |
|                 | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$           | 3,500                 |
|                 | $\text{ZnCl}_2$                                     | 0,050                 |
|                 | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$           | 0,500                 |
|                 | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$           | 0,038                 |
|                 | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$           | 0,050                 |
|                 | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | 0,090                 |
|                 | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | 2,000                 |
|                 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | 0,092                 |
|                 | $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,162                 |
|                 | EDTA                                                | 1,000                 |
|                 | HCl 36%                                             | 1 ml/L                |

Fonte: Amorim et al., 2010 (com modificações)

#### 4.4 CORANTE

Foi utilizado o corante tetra-azo Preto Araquel NF 1600 (C.I. Direct Black 22 – DB22 – Figura 9), doado pela empresa Exatacor Araquímica Ind. e Com. de Corantes. A escolha se deu pelo fato do corante ser aplicado em grande escala nas lavanderias do estado de Pernambuco (Ferraz et al., 2011).

**FIGURA 9** - Estrutura molecular do corante azo C.I. Direct Black 22

Fonte: <http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-black-22.html>

O corante DB22, cuja fórmula química é  $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$ , apresenta peso molecular de 1083,97 g.mol<sup>-1</sup>; C.I. N°. 35435, CAS N°. 6473-13-8 e  $\lambda_{max} = 476$  nm. O corante foi utilizado na concentração de 0,06 mM, por ser a que resulta no teor de cor comumente encontrada nos efluentes têxteis do agreste pernambucano (Amorim et al., 2013).

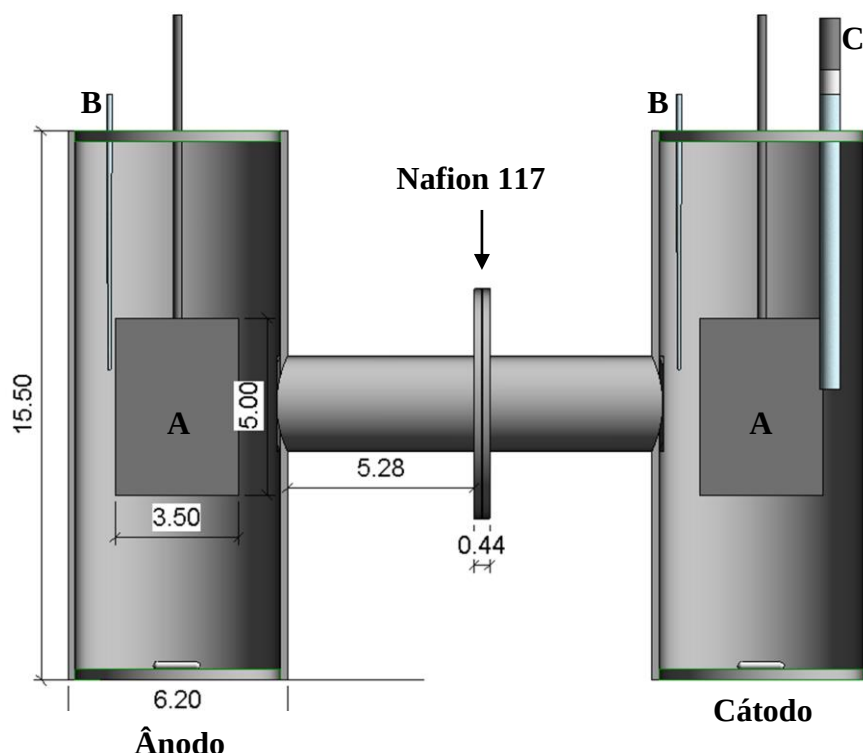
Este corante foi submetido a processo de hidrólise, com o objetivo de simular a real forma do corante nos efluentes têxteis. A hidrólise consistia no aumento do pH da solução para 11 com NaOH, seguido por 1 h de aquecimento à 80°C, e correção do pH para 7 com HCl, após esfriamento (Dos Santos, 2005). O corante utilizado apresentava pureza de 50%.

#### 4.5 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica, do tipo H, foi confeccionada em acrílico, com volume total de 700 mL, sendo o total de cada compartimento igual a 350 mL e o volume útil de 280 mL. Tampa de borracha sintética, revestida com teflon, com orifícios para acomodação dos eletrodos e aberturas para retirada de amostras faziam parte da composição da célula eletroquímica (Figura 10).

Os 2 compartimentos estavam unidos por um tubo de prolongamento de 5,28 cm de comprimento, 5 cm de diâmetro externo e 3 cm de diâmetro interno, que eram conectados por um grampo com anel de borracha, para evitar vazamentos. Atendendo a configuração definida (FI ou FII), as células eram colocadas em um agitador magnético (GOstirrer – MS–M–S10), sob agitação constante de 150 rpm e temperatura ambiente (28°C ±2), por um período de até 72h. A duração do ensaio foi padronizada para que pudessem ocorrer comparações entre os processos.



**FIGURA 10** - Esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos

**A** (Placa de grafite); **B** (tubo para retirada da amostra); **C** (eletrodo de referência).

Placas de grafite (5,0 x 3,5 x 0,5 cm, Grafite Store, Buffalo Grove, IL) foram utilizadas tanto para o cátodo quanto para o ânodo. Após confeccionadas, as placas foram tratadas sequencialmente: 450°C por 1 hora em mufla (*Quimis 318 D 24*), seguido de 24 horas em solução de ácido nítrico 25% (v/v), procedimento conduzido para remover microrganismos e impurezas das placas (Penteado, 2016).

Eletrodo de referência de Ag/AgCl (0,198V *versus* SHE) foi utilizado. Os potenciais foram aplicados por uma fonte externa de energia (AUTOLAB/METHRON – AUT 7144 – PGSTAT 30 DIFFERENTIAL ELECTROMETER), conectada as placas de grafite por fio de aço inoxidável. Medidas de corrente foram realizadas em tempo real, com coleta de dados a cada 60 segundos, por meio de uso do software NOVA 2.0.

Os eletrodos de referência encontravam-se sempre no cátodo, câmara onde ocorria a redução do corante. Diferença de potencial e resistência, para os testes onde o potencial foi variado, eram medidos sempre no início e final do experimento com o auxílio de multímetro (DIGITAL MULTIMETER ET-2091 – Minipa-APPA).

Os compartimentos anódico e catódico foram separados pela membrana de permuta iônica Nafion® 117 (DuPont), que foi utilizada em formato de disco (30 mm de diâmetro). A membrana foi submetida a pré-tratamento, realizado a 80°C, em banho maria para ativação,

hidratação e limpeza da membrana, com a aplicação sequencial, por 1 hora em cada condição, de: água deionizada,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%), água deionizada,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e água deionizada (Saab et al., 2003).

Diversos estudos indicam que a hidratação da membrana Nafion<sup>®</sup> provoca um processo de redistribuição dos íons, reorientação das cadeias do polímero e aumento no número de grupos de agregados iônicos (Gebel et al., 1993; Gierke et al., 1981).

#### 4.6 CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

O ânodo foi inoculado com solução nutriente (Tabela 6), glicose (1 g  $\text{L}^{-1}$  - DQO de 1,07 g  $\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) e NaCl (salinidade de 3,2 no licor misto). No compartimento catódico foi adicionado corante Direct Black 22 (DB22) na concentração de 0,06 mM, solução nutriente (Tabela 6) e NaCl (salinidade de 3,2 no licor misto). Os testes eletroquímicos foram realizados tanto com a solução tampão 1,5 mM (item 5 – letra A), no ânodo e cátodo, quanto com a solução tampão 50 mM (item 5 – letra B) também no ânodo e no cátodo (Figura 11A).

#### 4.7 CONFIGURAÇÕES DO SISTEMA BIOELETROQUÍMICO

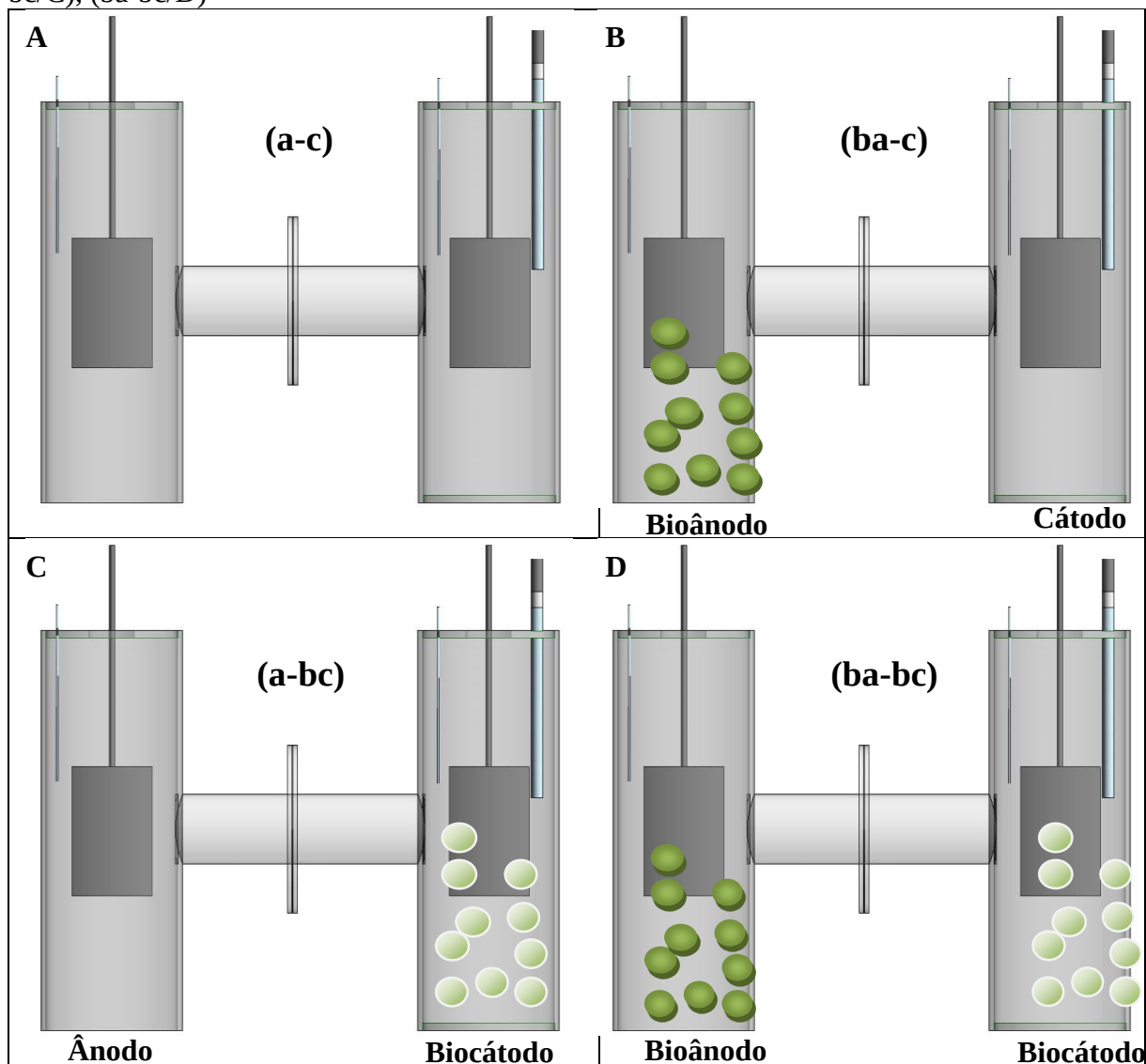
As configurações bioeletroquímicas testadas foram: bioânodo/membrana/cátodo (ba-c); bioânodo/membrana/biocátodo (ba-bc) e ânodo/membrana/ biocátodo (a-bc). Os testes bioeletroquímicos foram realizados apenas com solução tampão 50 mM (item 5 – letra B), tanto no compartimento anódico quanto no catódico.

Para a configuração ba-c (Figura 11B), o bioânodo foi inoculado com a biomassa (1) (item 5.2 – lodo de cervejaria), solução nutriente (Tabela 6), glicose (1 g  $\text{L}^{-1}$  - DQO de 1,07 g  $\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) e NaCl (salinidade de 3,2 no licor misto). No compartimento catódico foi adicionado corante Direct Black 22 (DB22) na concentração de 0,06 mM, solução nutriente (Tabela 6) e NaCl (salinidade de 3,2 no licor misto).

Para a-bc (Figura 11C) o ânodo segue configuração descrita para ba-c, porém sem adição da biomassa, enquanto o compartimento biocatódico teve composição igual a descrita na configuração ba-bc.

Na correspondente a ba-bc (Figura 11D) ocorreu modificação apenas no compartimento do biocátodo em relação à configuração da Figura 11B, onde foi adicionada a biomassa (2) (item 5.2 – lodo têxtil) ao compartimento do cátodo.

**FIGURA 11** - Esquema das células eletroquímica (a-c/A) e bioeletroquímica (ba-c/B), (a-bc/C), (ba-bc/D)



#### 4.8 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada. Não é utilizada frequentemente para análise quantitativa, mas encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Em primeiro lugar a varredura de potencial é feita na direção oxidativa e, em seguida, na direção redutiva, enquanto a corrente é medida (Skoog et al., 2010).

O método consiste em, a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura ( $v$ ) constante até um potencial catódico final ( $E_f$ ) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial de potencial. A medida experimental resulta em gráficos de variação de corrente em função do potencial aplicado (Ticianelle, 2006).

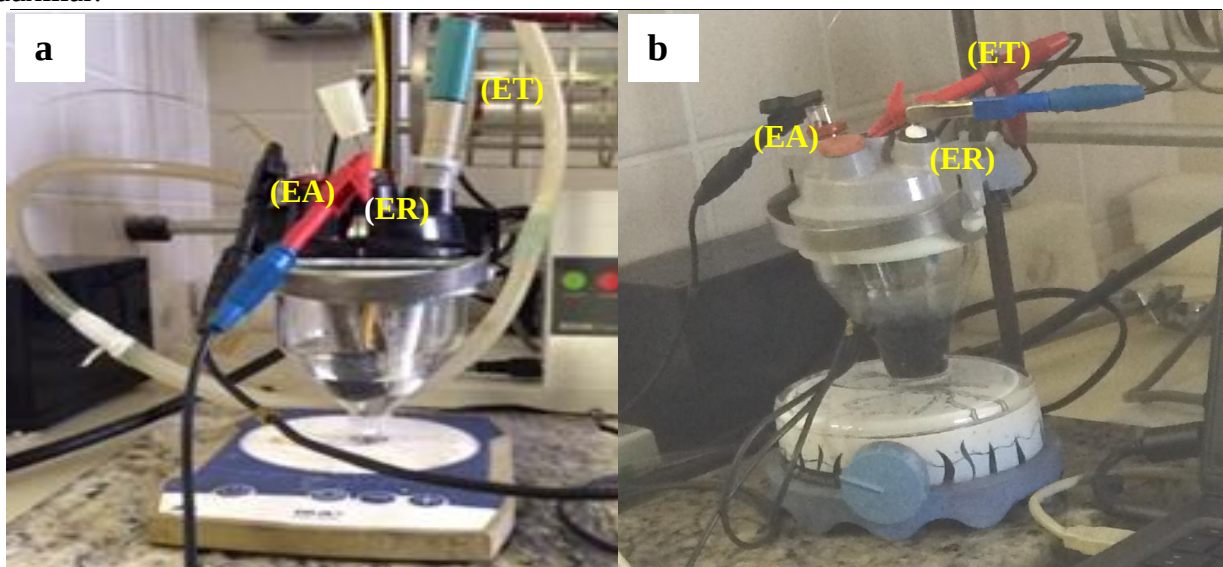
Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível (Ticianelle, 2006).

Os testes de voltametria cíclica foram realizados no Laboratório de Eletrossíntese Orgânica, integrante do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE campus Recife – PE e foram utilizados para selecionar o potencial inicial a ser aplicado.

Para os testes de voltametria cíclica, três eletrodos foram testados, sendo carbono vítreo, platina e grafite. Durante os testes foi realizada a voltametria de um branco, para cada eletrodo, sendo utilizados para a varredura, eletrólito KCl 0,1M, tanto no cátodo quanto no ânodo. Essa varredura é realizada para detecção da existência de algum interferente no sistema. Nos testes de voltametria cíclica da solução com DB22, foram utilizadas as concentrações de 0,06 mM e 1 mM, variando o pH no cátodo de 6 a 1, a cada varredura, para cada concentração.

A cela (Figura 12) foi conectada a um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB/METHRON – AUT 7144 – PGSTAT 30 DIFFERENTIAL ELECTROMETER – SOFTWARE NOVA 2.0). A janela de varredura máxima ficou entre -1,8V e 0 V *versus* Ag|AgCl|KCl (sat) a uma velocidade de 100 mV s<sup>-1</sup>. Purga sob agitação constante era sempre realizada tanto para as voltametrias do branco quanto para as do corante.

**FIGURA 12** - Cella utilizada nos perfis voltamétricos aplicada ao (a) branco e (b) ao corante DB22. Nas fotografias, ET é eletrodo de trabalho, ER é eletrodo de referência e EA é eletrodo auxiliar.



Fonte: a autora

#### 4.9 ANÁLISE CINÉTICA

A cinética de degradação de cor foi calculada utilizando equação de primeira ordem, descrita por Levenspiel (1974), em que  $C$  e  $C_0$  são as concentrações do reagente em um determinado tempo  $t$  e no momento inicial da reação  $t_0$ , respectivamente, sendo a constante  $k_1$  a velocidade da degradação para o ajuste de primeira ordem (Equação 4). As melhores correlações de ajuste cinético indicaram as equações que melhor representaram a degradação do corante DB22.

Para análise cinética, considerando a impureza do corante, os valores de absorvância não foram convertidos em concentração, sendo assim, foi adotada *absorvância inicial* em  $t_0$  e *absorvância final* no tempo  $t$ . Para os cálculos cinéticos a equação 4 foi aplicada.

$$C = C_0 \cdot e^{k_1(t-t_0)} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$C$  = Concentração final

$C_0$  = Concentração inicial

$k_1$  = Constante de velocidade cinética

$t$  = Tempo final

$t_0$  = Tempo inicial

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria é a técnica mais utilizada na investigação de processos eletródicos, principalmente por fornecer com rapidez informações sobre a termodinâmica dos processos redox e a cinética das reações de transferência de elétrons (Brett & Brett, 1996).

A técnica baseia-se na aplicação de uma faixa de potencial a um eletrodo de trabalho, desencadeando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas (Ticianelli et al., 2006). É selecionado um potencial inicial ( $E_i$ ), realiza-se a varredura a uma velocidade constante em função do tempo até o potencial final ( $E_f$ ); a partir de então a varredura inverte-se em direção ao  $E_i$ , o ciclo pode ser repetido várias vezes e gera ao final um gráfico de corrente vs. potencial, denominado voltamograma cíclico.

O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons, durante um processo de oxirredução, pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica. Obviamente existe a necessidade de o analito ser capaz de sofrer a reação redox na janela de potencial estudada (Pacheco et al., 2013).

A voltametria se apresenta como reversível (visíveis os picos anódico e catódico), quase reversível (a corrente de pico aumenta com  $v^{1/2}$ , mas não é proporcional) e irreversível (sem pico reverso). Quando de uma reação reversível, os produtos que foram gerados no sentido de varredura direta, são reduzidos na varredura inversa, gerando assim dois picos.

Para processos reversíveis, a intensidade da corrente de pico ( $i_p$ ) pode ser obtida através da equação de Randles-Sevcik (Equação 5):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad \text{Equação (5)}$$

onde,

$n$  é o número de elétrons envolvidos no processo

$A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C_o$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$D_o$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

Corrente controlada pela transferência de carga, somente, é característica dos processos irreversíveis. A transferência se dá de forma lenta, assim as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão apenas em função do potencial (Silva & Silva, 2006).

Nessas condições, a equação que descreve a corrente de pico (Equação 6) é afetada pelo coeficiente de transferência ( $\alpha$ ).

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad \text{Equação (6)}$$

onde,

$n$  é o número de elétrons transferidos até o passo determinante da velocidade

$A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C_o$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$D_o$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

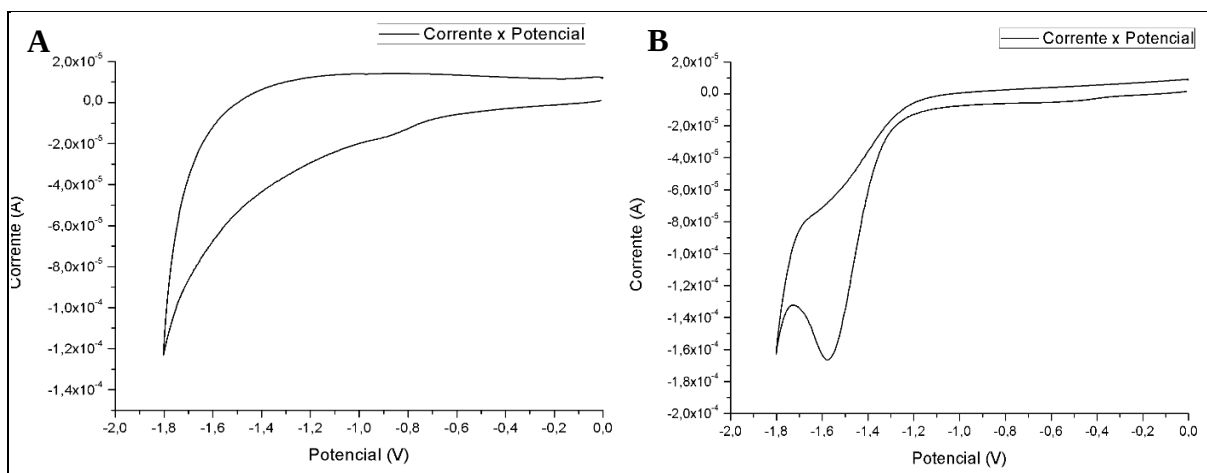
$\alpha$  é o coeficiente de transferência

Nesses sistemas costuma-se observar apenas o pico anódico. Esse pico tende a deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura. É importante ressaltar que ele é afetado pelo o coeficiente de transferência catódica ( $\alpha$ ) e pela velocidade de transferência de carga ( $k_s$ ).

Foram realizados vários ciclos para determinação do potencial a ser utilizado na fase I. O melhor ajuste encontrado foi para a janela de potencial entre -1,8V para 0,0 V vs Ag|AgCl|KCl (sat) a uma taxa de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  e pH igual a 1. Testes brancos eram realizados sempre antes de cada série de voltametrias contendo corante (Figura 13A).

Verificou-se também tratar-se de um processo irreversível, uma vez que o voltamograma não apresenta pico reverso, ou seja, o corante depois de reduzido não poderia ser regenerado. O potencial onde ocorreu o pico de corrente foi -1,6 V (Figura 16B), que indica a maior transferência de elétrons, medida pela diminuição no valor da corrente, e ocorrência da redução do corante DB22, sendo esse o potencial de referência para as configurações utilizadas na Fase I (Figuras 7). Foi realizada varredura na região entre 0 e +1,8 V não sendo observado nenhum pico de oxidação.

**FIGURA 13** - Voltamograma do branco (A) e voltamograma do DB22 (B)



## 5.2 RESULTADOS FASE I (FI)

### 5.2.1 Configuração eletroquímica com solução tampão de 1,5 mM

A Tabela 7 traz os valores de eficiência de descoloração ( $E_D$ ), eficiência de remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial (V), carga (Q) e corrente (mA), observados para os potenciais -1,6V, -1,3V e -1,0 V vs Ag/AgCl, com o sistema operado no modo eletroquímico. Ou seja, sem adição de biomassa microbiana. Já os dados obtidos a partir do ajuste cinético do modelo de ordem zero são apresentados na Tabela 8.

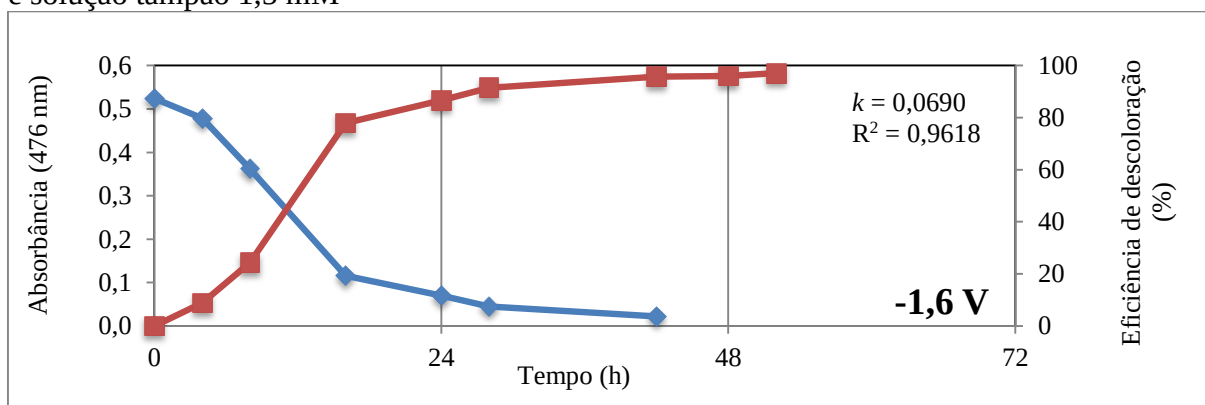
**TABELA 7** - Resultados das análise do cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\emptyset$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo eletroquímico em FI.

| Potencial (V) | $E_D$ (%) | $E_{DQO}$ (%) | pH In/Fi** |        | $\emptyset$ (V) | Q (C)   | $I_0 / I_f$ (mA) | J ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) |
|---------------|-----------|---------------|------------|--------|-----------------|---------|------------------|-------------------------------|
|               |           |               | Ânodo      | Cátodo |                 |         |                  |                               |
| -1,6          | 97*       | 6             | 7,5/2,2    | 7,5/10 | 22,9            | -14.183 | -58,2 / -89      | 1,32                          |
| -1,3          | 84        | 12            | 7,4/2,0    | 7,4/11 | 5,5             | -2.371  | -28,8 / -8,2     | 0,16                          |
| -1,0          | 66        | 17            | 7,8/2,2    | 7,8/11 | 6,0             | -1.672  | -56,6 / -5,5     | 0,11                          |

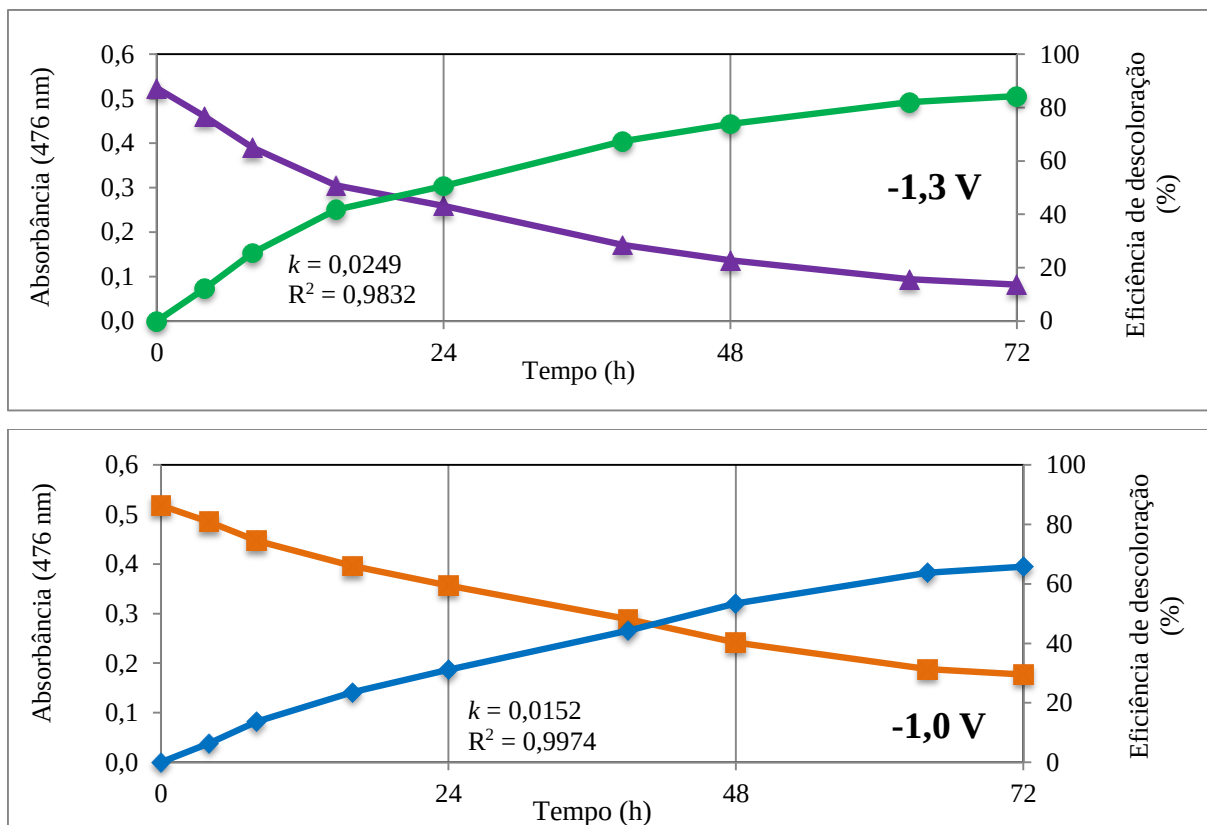
\*Em 42h a  $E_D$  já era igual a 97%. \*\* pH In/Fi ( pH Inicial/ pH final)

Os testes tiveram duração de 72 h. No entanto, para o potencial de -1,6 V verificou-se que em 42 h se atingiu a máxima eficiência de descoloração, sendo o experimento encerrado com 52 h, e o modelo cinético (Tabela 8) ajustado considerando os resultados das primeiras 42 h do teste. O alto valor de corrente (-89 mA) observado para o potencial de -1,6 V mostra que o potencial aplicado encontra-se próximo ao de redução da água.

**FIGURA 14** - Eficiências de descoloração para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V e -1,0V) e solução tampão 1,5 mM

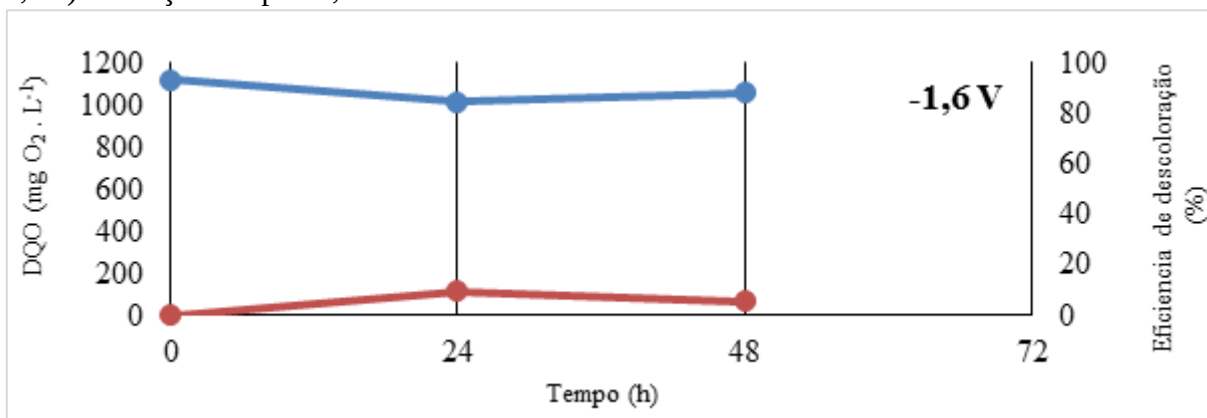


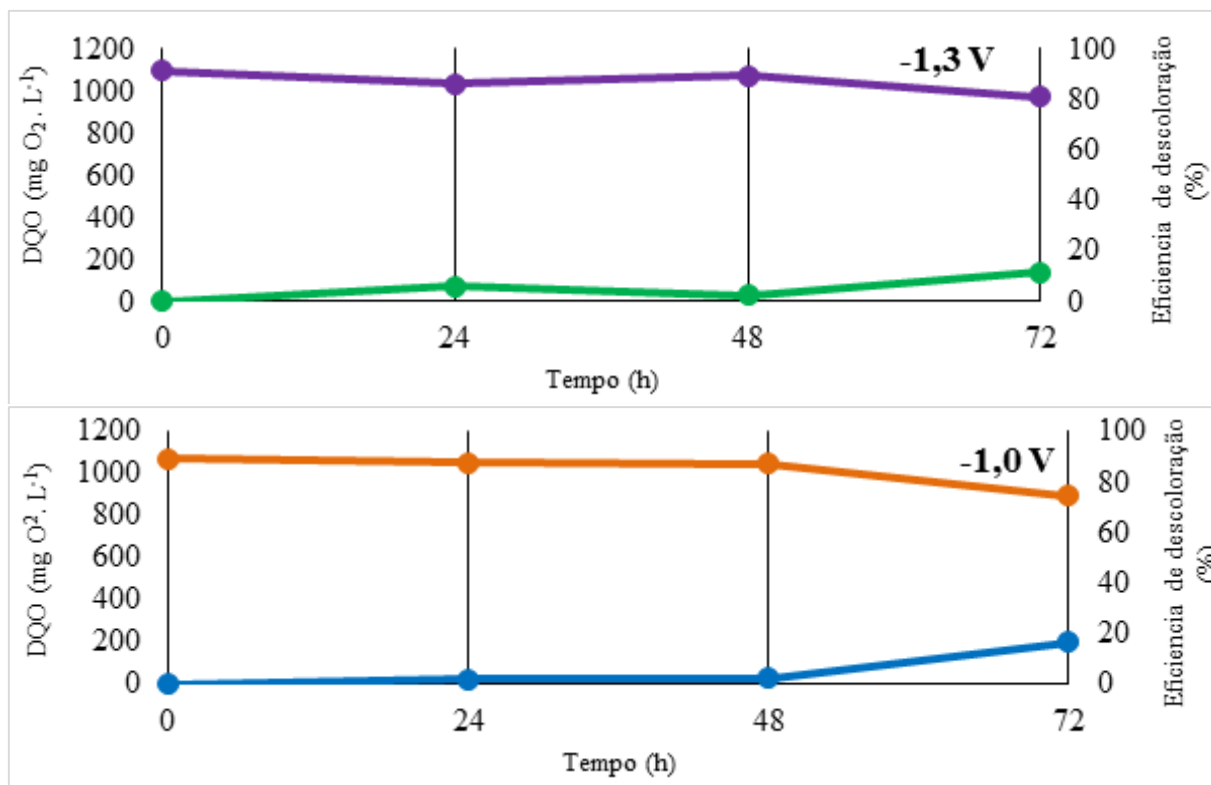




Mesmo apresentando alta eficiência de descoloração para o potencial de -1,6 V (87%) nas primeiras 24 h o teste resultou em inexpressiva remoção de DQO (6%) e elevados valores de corrente e carga, o que aponta para um alto gasto energético (Tabela 7). Para os potenciais de -1,3 V e -1,0 V, eficiências menores de descoloração foram observadas, sendo 84% e 66%, respectivamente. Baixos valores de remoção de DQO também ocorreu para ambos, sendo -1,3 V (12%) e -1,0 V (17%) (Figura 15).

**FIGURA 15** - Eficiências de remoção de DQO para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V e -1,0V) e solução tampão 1,5 mM





Efluentes com presença de corantes azoicos podem ser tratados por cátodos, onde seráceptor dos elétrons do cátodo que romperão ligações azo (Mu et al., 2009). Sendo necessário o fornecimento DC uma vez que a redução eletroquímica precisa superar um menor potencial.

M. Cerón-Rivera et al. (2003) estudando a degradação eletroquímica sem membrana do sulfoazo Reactive black 5, com diferentes eletrodos e aplicando potenciais entre -1,0 e -2,5 V, obteve 95% de remoção de cor. Fan et al. (2008) degradaram eletroquimicamente o azo corante Amaranth, usando eletrodo de fibra de carbono ativado obtiveram remoção de 100% da cor em 5 h e potencial de -800 mV.

Araújo et al. (2014) estudando a remoção dos azocorantes Novacron Yellow (NY) e Remazol Red (RR) em solução aquosa, obteve apenas 5% de remoção de DQO utilizando densidade de corrente de 40 mA cm<sup>-2</sup> segundo os autores isso provavelmente aconteceu devido ao envenenamento do eletrodo que é um problema encontrado no processo de oxidação em um potencial anódico fixo antes da evolução do oxigênio, levando a uma diminuição da atividade catalítica.

Para Bakhshian et al. (2011) remoção de DQO mais rápida é observada quando a tensão tende a diminuir. Maiores densidades de corrente aumentam a taxa de geração de oxidantes, como radicais cloro/hipoclorito e radical hidroxila. Kariyajjanavar et al. (2013) estudando a influência da densidade de corrente na degradação do corante antraquinônico C.I. Vat Brown

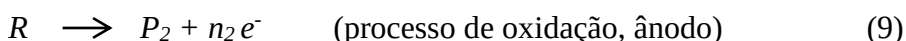
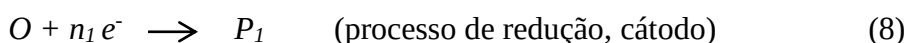
1, com 25 g/L de NaCl e eletrodo de grafite, obteve maiores remoções de DQO ao aumentar a densidade de corrente aplicada, utilizando como ideal 170 A m<sup>-2</sup>.

Zhang et al. (2006), analisando o emprego de processo eletroquímico para remoção de DQO, obteve apenas 10% de eficiência. Para Brillas et al. (2000) e Brillas et al. (2003) isto pode ser explicado pelo fato de que o agente oxidante, neste processo, é o radical hidroxílico, produzido em pequena concentração pela decomposição anódica da água via a reação (Equação 7)



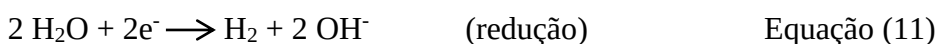
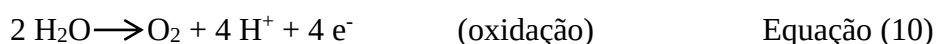
Foi observada uma variação considerável de pH para a aplicação do potencial de -1,6 V, tanto no ânodo (baixou de 7,5 para 2,2), ocorrendo acidificação, quanto no cátodo (aumentou de 7,5 para 10,5), ocorrendo alcalinização, ainda nas primeiras 24 h. Essa variação de pH pode tornar ineficaz a oxidação de alguns poluentes no tratamento bioeletroquímico, uma vez que poucos microrganismos resistem a variações de pH tão significativas (Slokar *et al.*, 1998; Madigan *et al.*, 2006).

De forma geral, as reações eletródicas podem ser escritas conforme equações 8 e 9. Em um sistema eletroquímico, no compartimento anódico ocorre reação de oxidação, enquanto que no cátodo ocorre reação de redução e o eletrólito participa no processo de transporte das cargas elétricas geradas (Ticianelli, *et al.*, 2006).



Onde,  $n$  = número de elétrons, O = espécie oxidada, R = espécie reduzida e P = produto (composto, P<sub>1</sub> ou P<sub>2</sub>)

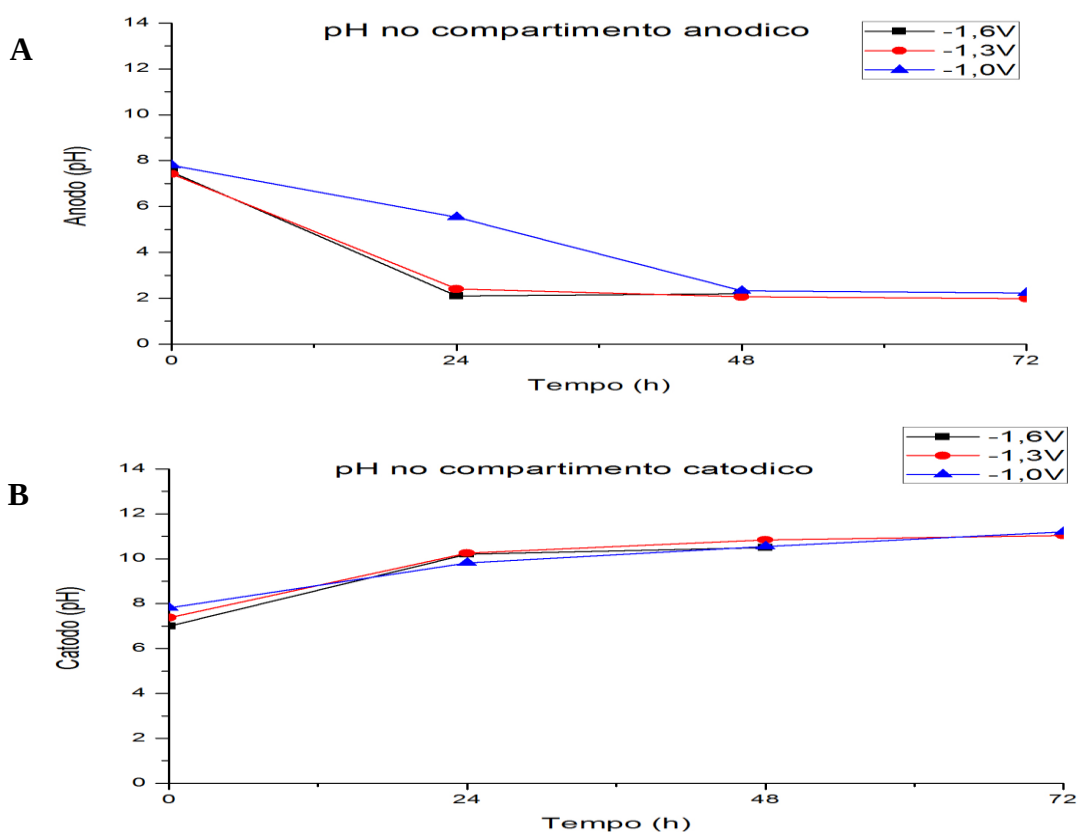
Em soluções aquosas, os processos redutivos e oxidativos da água seguem as equações 10 e 11.



O acúmulo de H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> nos compartimentos, podem alterar o pH, tornando mais ácido onde houver maior concentração de H<sup>+</sup> e mais básico onde houver maior concentração de OH<sup>-</sup>. Uma das funções da membrana (Nafion<sup>®</sup>) é manter o equilíbrio entre esses elementos, deixando passar íons + para o compartimento em que está em menor concentração.

Como a variação de pH foi bastante considerável na eletrólise em -1,6 V, decidiu-se diminuir o potencial aplicado, na tentativa de diminuir a velocidade de formação de  $H^+$  e  $OH^-$ , na tentativa de se aproximar da velocidade de transferência de prótons pela membrana (Figura 16).

**FIGURA 16** - Comportamento do pH no compartimento anódico (A) e no catódico (B)



O potencial de -1,3 V foi testado por ser próximo ao da água, que é -1,29 V (Jardim, 2014). Mesmo modificando o potencial aplicado, percebeu-se que a variação do pH foi bastante considerável ainda nas primeiras 24 h, principalmente no ânodo, cujo pH passou de 7,4 para 2. No cátodo o pH aumentou de 7,4 para 11.

Como mesmo após a mudança do potencial os valores de pH, tanto no compartimento anódico como no compartimento catódico, mantiveram as variações sem compensação pela membrana, o potencial foi novamente modificado, sendo aplicado de forma constante em -1,0 V.

Para o potencial -1,0 V foi também observada diminuição do pH no ânodo (de 7,8 para 2,2) e aumento no cátodo (de 7,8 para 11,2), de forma semelhante aos demais valores de potencial aplicados, mas tal variação de pH foi se tornando menos abrupta na câmara do ânodo.

Nos sistemas bioeletroquímicos um importante problema é a ocorrência de acidificação no ânodo e alcalinização no compartimento do cátodo durante a operação do dispositivo

(Rozendal et al., 2006; Harnisch et al., 2008). Gil et al. (2003) apontam que esse processo pode se dar porque o transporte de prótons através da membrana Nafion® é mais lenta do que a taxa de produção de prótons na câmara de ânodo e a taxa de consumo destes na câmara de cátodo.

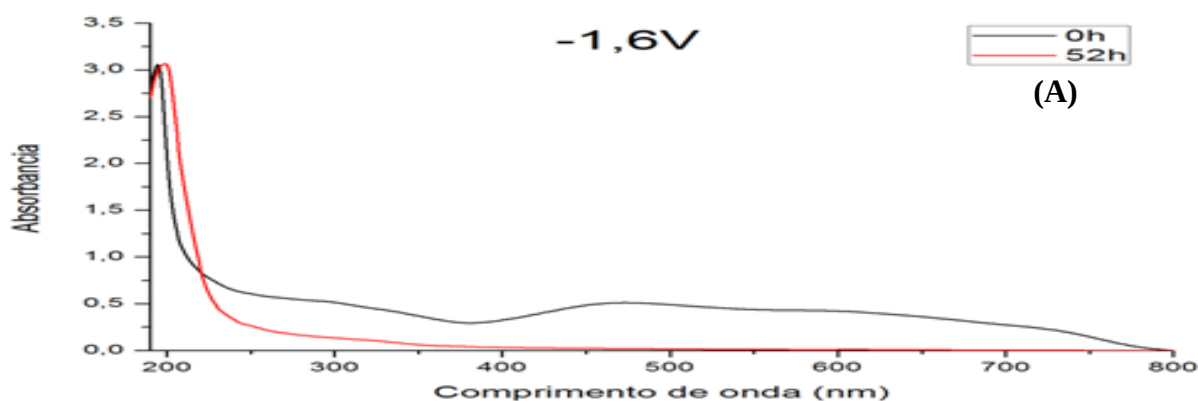
Para Gil et al. (2003) o decréscimo de pH no ânodo e o aumento do pH no cátodo podem ser explicados a partir do transporte de cátions de membrana, sendo a eletroneutralidade sustentada principalmente pelo transporte de espécies de cátions diferentes dos prótons através da membrana. No entanto, a eletroneutralidade não foi observada no presente trabalho, pois os prótons formados no ânodo não escoaram para o cátodo através da membrana, ou escoaram com velocidade menor do que a de formação dos prótons.

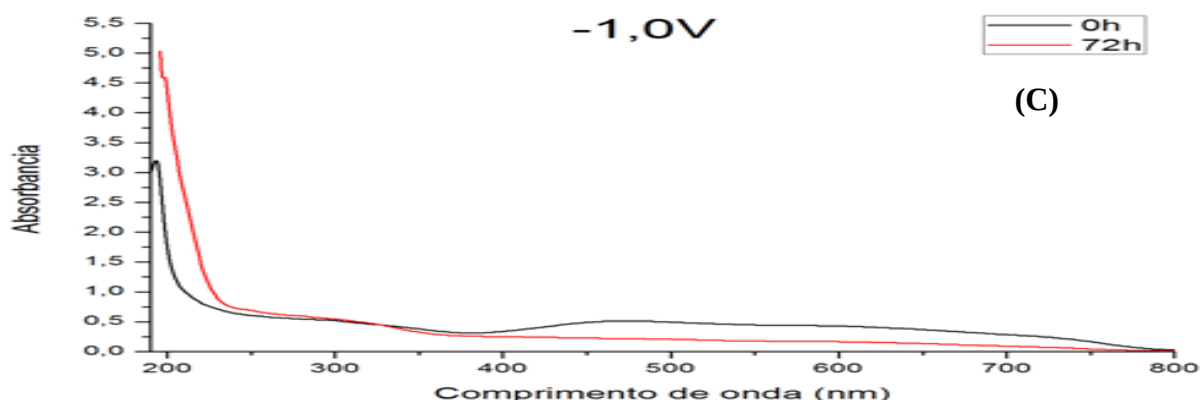
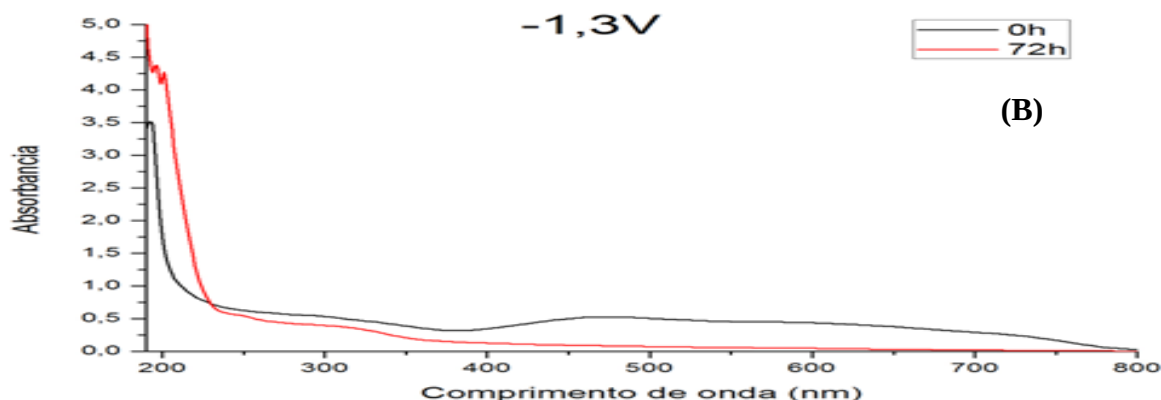
O espectro UV-vis de -1,6 V sugere que ocorreu uma redução química do corante e oxidação sem a formação de intermediários. A não formação de picos na linha de absorbância final indica não acumulação de compostos intermediários (Figura 17A).

Fernandes et. al. (2004) estudaram degradação eletroquímica do corante Acid Orange 7, variando eletrólito, concentração do corante e densidade de corrente. O pH variou entre 3,5 e 5,0, similar ao pH da fase de tingimento. Remoção de cor em torno de 98% foi observada pelos autores, que também relatam mineralização das aminas aromáticas resultantes da redução de corantes, observada pelo não acúmulo de intermediários em varredura UV-VIS.

Ainda segundo Fernandes et. al. (2004), embora seja necessária alguma pesquisa adicional sobre este assunto, a aplicação de oxidação eletroquímica (eletrólise) como tratamento de polimento pode ser considerada como um processo alternativo para remoção completa de cor e intermediários recalcitrantes à degradação biológica.

**FIGURA 17** - Varreduras espectrofotométricas após eletrólises a potencial controlado do cátodo vs Ag/AgCl: (A) E = -1,6 V, (B) E = -1,3 V e (C) E = -1,0 V





No entanto, para o potencial de -1,3V (Figura 17B) é possível perceber que ocorre descoloração, a partir do abatimento da banda que é detectada em  $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$  no tempo zero. Na curva de varredura do tempo final (72 h), foi observado ainda que houve acúmulo de subproduto, na faixa do ultravioleta com formação de duas suaves bandas na faixa aproximada de 320 e 250 nm.

De acordo com Pinheiro et al. (2004), no caso dos efluentes têxteis, o uso da região UV dos espectros (200-350nm) pode ser útil para evitar interferências de cor do visível. Na varredura do potencial de -1,0V percebe-se que a faixa do ultravioleta, na varredura final (72 h) já ultrapassa a intensidade de absorbância dos demais potenciais (Figura 17C).

Quando é aplicado um potencial constante, a medida que a espécie eletroativa daquele potencial vai sendo consumida, diminui a quantidade de reagente e assim a corrente. A tabela 7 mostra os valores de corrente iniciais e finais para cada potencial aplicado.

O potencial de -1,0V foi o que apresentou menor carga e corrente entre os 3 potenciais aplicados, indicando menor uso de energia. Foi também o potencial em que as menores eficiências de descoloração e remoção de DQO foram obtidas, além de uma variação ainda considerável de pH.

As densidades de corrente (J) observadas ficaram abaixo das reportadas na literatura. A densidade de corrente é calculada pela divisão da corrente elétrica (A ou mA) pela área de seção transversal do eletrodo ( $\text{m}^2$  ou  $\text{cm}^2$ ), sendo a unidade ( $\text{A.m}^{-2}$  ou  $\text{mA.cm}^{-2}$ ). Aquino Neto et al. (2011) reportaram que quanto maior a densidade de corrente, maior a eficiência do sistema.

Ao final do teste com o potencial de -1,6 V verificou-se a formação de material precipitado ao mesmo tempo em que o eletrodo catódico mostrava sinais que havia sofrido ataque químico, com perda aparente de material. Como a tensão aplicada excedeu a janela de potencial eletroquímico da água, pode ser ocorrer a geração de radicais de hidroxila e oxigênio, pela dissociação da água, em quantidade suficiente para atacar o eletrodo resultando em sua corrosão (Lu et al., 2009).

Mesmo apresentando boa resistência a corrosão, o grafite, pode sofrer algum ataque químico oriundo de três processos distintos: ataque eletroquímico devido à reação de grafite com átomo oxigênio resultante da eletrólise da  $\text{H}_2\text{O}$ ; ataque químico por ácido hipocloroso presente no eletrólito, erosão mecânica devido ao ataque químico dentro dos poros que enfraquece as ligações inter cristalinas e faz com que a grafite se desligue (Filippov et al., 1967).

Foi realizada análise de DRX no precipitado para confirmação da constituição do mesmo. A difração de raios-X foi o método utilizado para a caracterização de estruturas grafite. Para conclusão da análise, foi utilizado um padrão de DRX para grafite. Na Figura 18 é possível observar o eletrodo antes da eletrolise (A), o eletrodo após a eletrólise (B) e o gráfico de DRX contendo o padrão e a amostra.

**FIGURA 18** - Grafite utilizado no tempo zero e após 52 horas de experimento, para o potencial de -1,6V: fotografia da peça de grafite original (tempo zero) (A); fotografia da placa de grafite ao final do experimento (tempo 52 horas) (B); gráfico de DRX - padrão (—) e amostra analisada (—) (C)

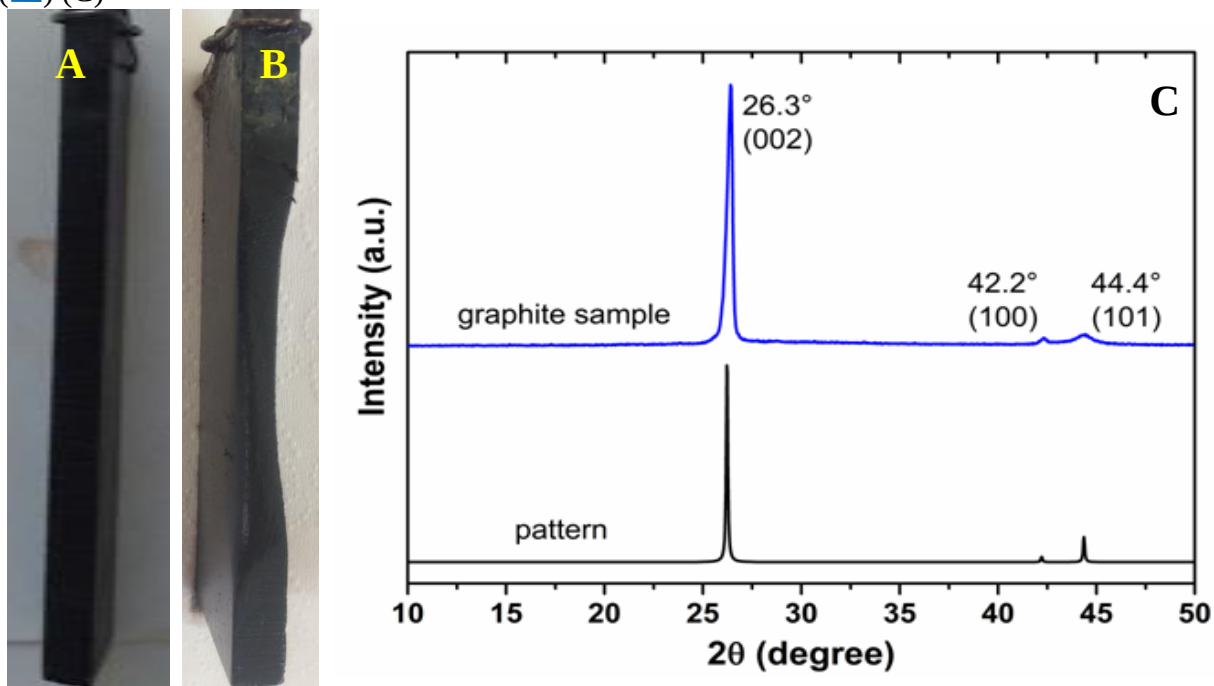


Foto: a autora

Os picos são indexados às reflexões do grafite hexagonal. O pico de reflexão forte e afiado a 26,3° mostra que o grafite é de natureza cristalina. O pico (002) surge devido ao empilhamento intercalar de folhas de grafeno (Mahanandia et al., 2008). A presença deste pico no padrão DRX de nanotubos de carbono indica a natureza cilíndrica concêntrica das folhas de grafeno alinhadas e os nanotubos são de paredes múltiplas (Saravanan et al., 2010). Assim é possível concluir que o precipitado tratava-se de grafite desprendido do eletrodo.

### 5.2.2 Comportamento cinético

A remoção de cor foi melhor ajustada pela cinética de primeira ordem (Tabela 8) em todos os testes. Em alguns testes a estabilização ocorreu antes das 72 h. Nestes casos, foi considerado o último ponto antes da estabilização para realização dos cálculos e ajuste do modelo cinético.

**TABELA 8** - Constante cinética ( $k$ ) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para remoção de corante DB22, nos testes eletroquímicos realizados com solução tampão 1,5 mM

| Teste | Solução | Potencial (V) | $k$ ( $h^{-1}$ ) | $R^2$  |
|-------|---------|---------------|------------------|--------|
| ECM   | 1,5 mM  | -1,6          | 0,0690           | 0,9618 |
|       |         | -1,3          | 0,0249           | 0,9832 |
|       |         | -1,0          | 0,0152           | 0,9974 |



Em relação à velocidade de descoloração (Tabela 7) o processo foi mais rápido quando o potencial -1,6 V foi aplicado, tendo sido 2,8 e 4,5 vezes maior do que para os potenciais de -1,3 V e -1,0 V.

Lima et al. (2014) tratando eletroquimicamente o corante Acid Red 27 em solução aquosa usando ânodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ , sob potenciais de eletrólise 1 V obteve velocidade de descoloração de  $0,0015 \text{ min}^{-1}$  e eficiência de 30,8%. Parsa et al. (2009) aplicando potencial de 5 V, utilizando eletrodos de aço inox, obtiveram velocidade de  $0,0009 \text{ min}^{-1}$  na descoloração eletroquímica do corante triazo Direct blue 71.

### 5.2.3 Configuração eletroquímica com solução tampão de 50 mM

A partir dos resultados verificados e considerando que a variação de pH poderia comprometer a eficiência dos microrganismos nos testes seguinte, com o uso de microrganismos (bioeletroquímicos), além do ataque sofrido pelos eletrodos nos testes de potencial -1,6V, decidiu-se realizar testes com a adição de solução tampão (B), que constava da adição de 50mM de tampão fosfato.

A Tabela 9 traz os valores de eficiência de descoloração ( $E_D\%$ ), eficiência de remoção de DQO ( $E_{DQO}\%$ ), pH, diferença de potencial (V), carga (Q) e corrente (mA), observados para os potenciais -1,6V, -1,3V e -1,0V, com o sistema operado no modo eletroquímico com solução tampão 50 mM.

**TABELA 9** - Resultados das análises do cátodo e do ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\Delta$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo eletroquímico com solução tampão 50mM em FI.

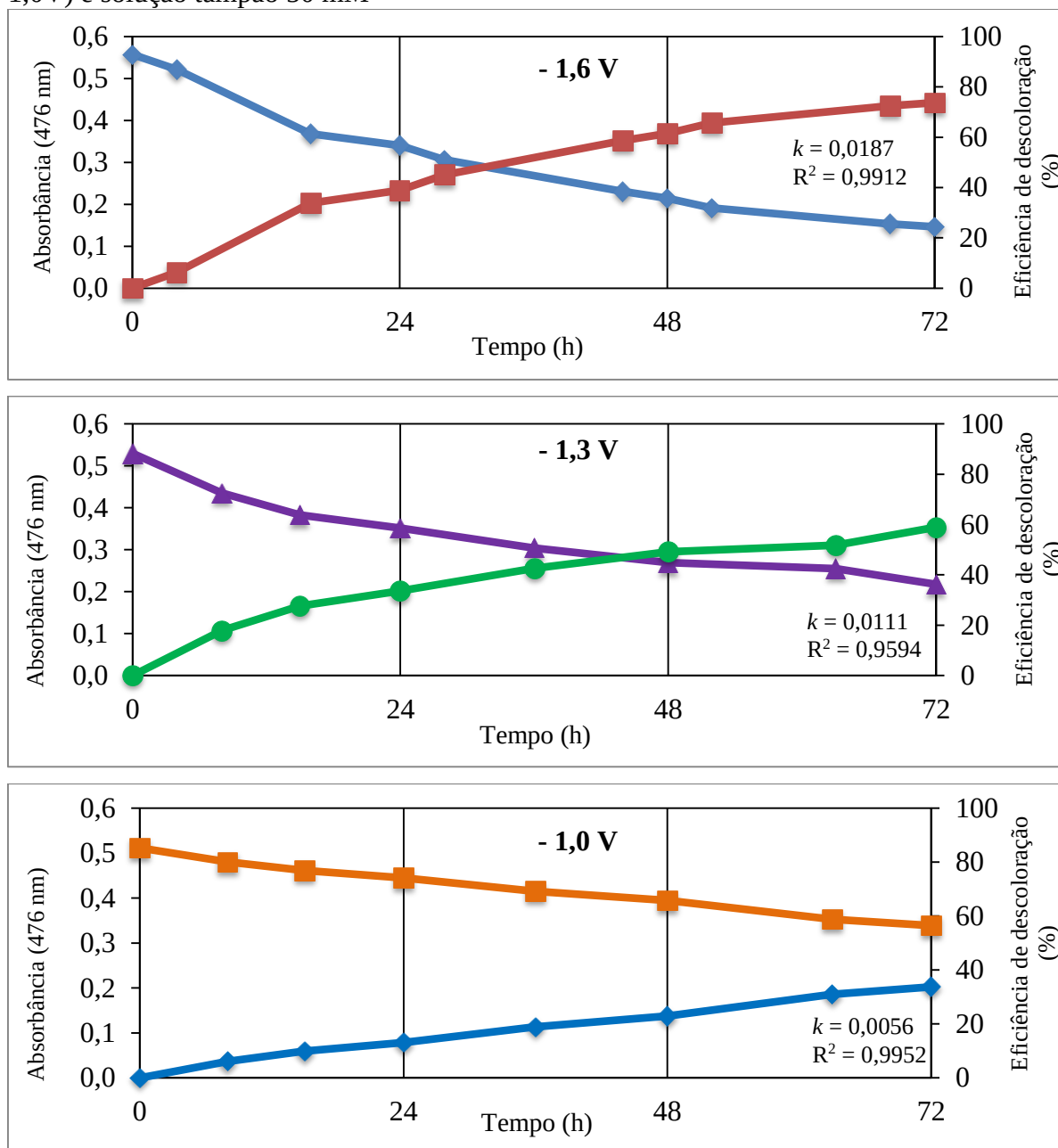
| Potencial (V) | $E_D$ (%) | $E_{DQO}$ (%) | pH In/Fi* |         | $\Delta$ (V) | Q (C)  | $I_0 / I_f$ (mA) | J ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) |
|---------------|-----------|---------------|-----------|---------|--------------|--------|------------------|-------------------------------|
|               |           |               | Ânodo     | Cátodo  |              |        |                  |                               |
| -1.6          | 74        | 9             | 7,4/1,6   | 7,3/12  | 6,4          | -4.597 | -24,6 / -15,6    | 0,312                         |
| -1.3          | 59        | 40            | 7,3/6,1   | 7,3/9,7 | 3,7          | -1.545 | -23 / -4,8       | 0,104                         |
| -1.0          | 34        | 36            | 7,3/6,8   | 7,2/7,7 | 2,3          | -698   | -7,3 / -2,9      | 0,047                         |

Ao avaliar os valores de eficiência de descoloração e remoção de DQO, observa-se que os mesmos diminuíram para descoloração e aumentaram para remoção de DQO quando comparadas ao eletroquímico sem solução tampão (Figura 19 e 20).

O potencial -1,6 V apresentou melhor eficiência de descoloração, mas menor remoção de DQO entre os três potenciais estudados. A remoção eletroquímica, para a configuração aplicada, não foi favorável para remoção da matéria orgânica neste potencial. Para os potenciais

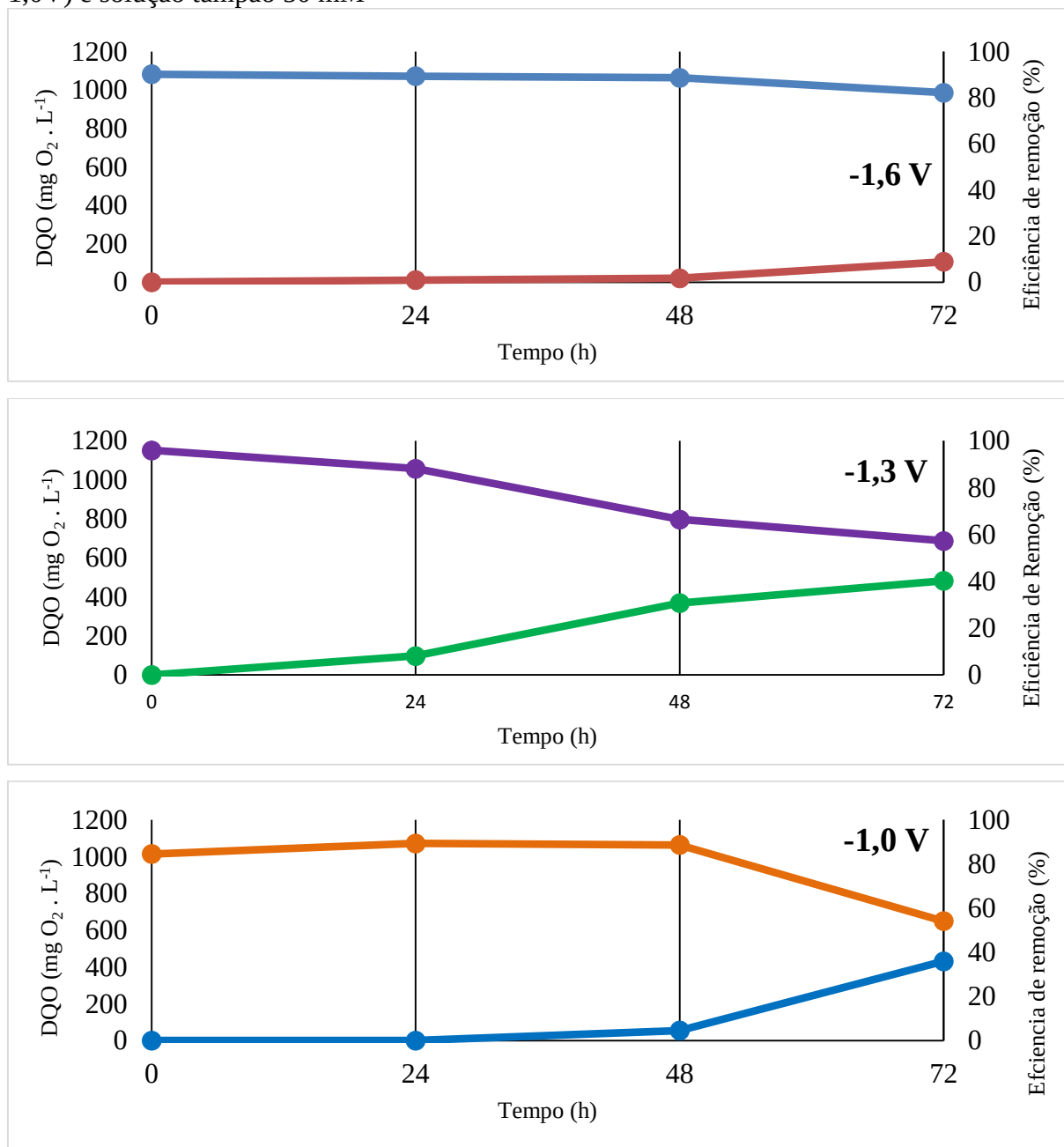
-1,3 V e -1,0 V, as remoções alcançaram eficiências próximas a outros tipos de tratamentos já estudados.

**FIGURA 19** - Eficiências de descoloração para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V e -1,0V) e solução tampão 50 mM

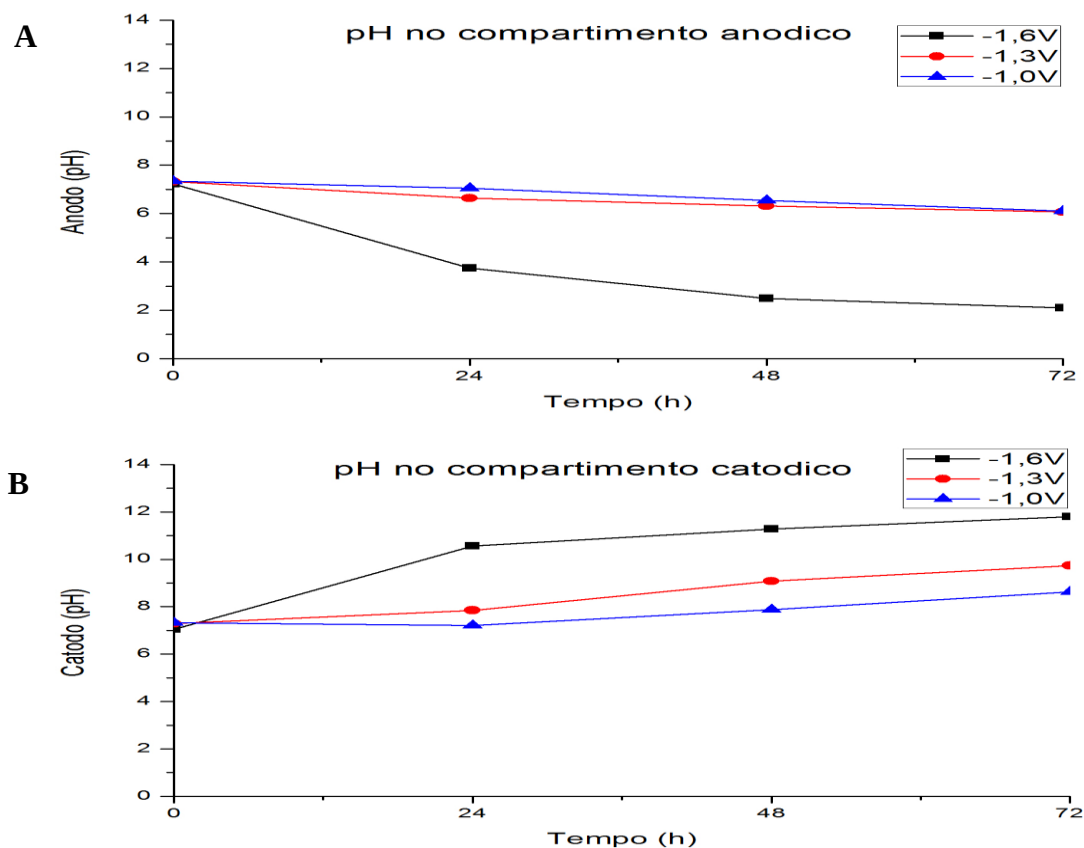


Segundo Kraft et al. (2003) aplicar menores densidades de corrente, possibilita um maior eficiência na remoção de DQO, justificando as melhores eficiências nos potenciais -1,3V e -1,0V, com densidades de corrente de  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

**FIGURA 20** - Eficiências de remoção de DQO para os potenciais aplicados (-1,6V, -1,3V e -1,0V) e solução tampão 50 mM



O efeito da solução tampão só não foi sentido para o potencial de -1,6V, onde se percebeu uma elevada variação do pH. Soluções tamponadas mantêm o pH aproximadamente constante, mesmo recebendo ácidos e bases fortes (Figura 21A e 21B). A proximidade do potencial ao de eletrólise da água, pode ter saturado o meio mais rapidamente, levando a variação do pH.

**FIGURA 21** - pH no compartimento anódico (A) e pH no compartimento catódico (B)

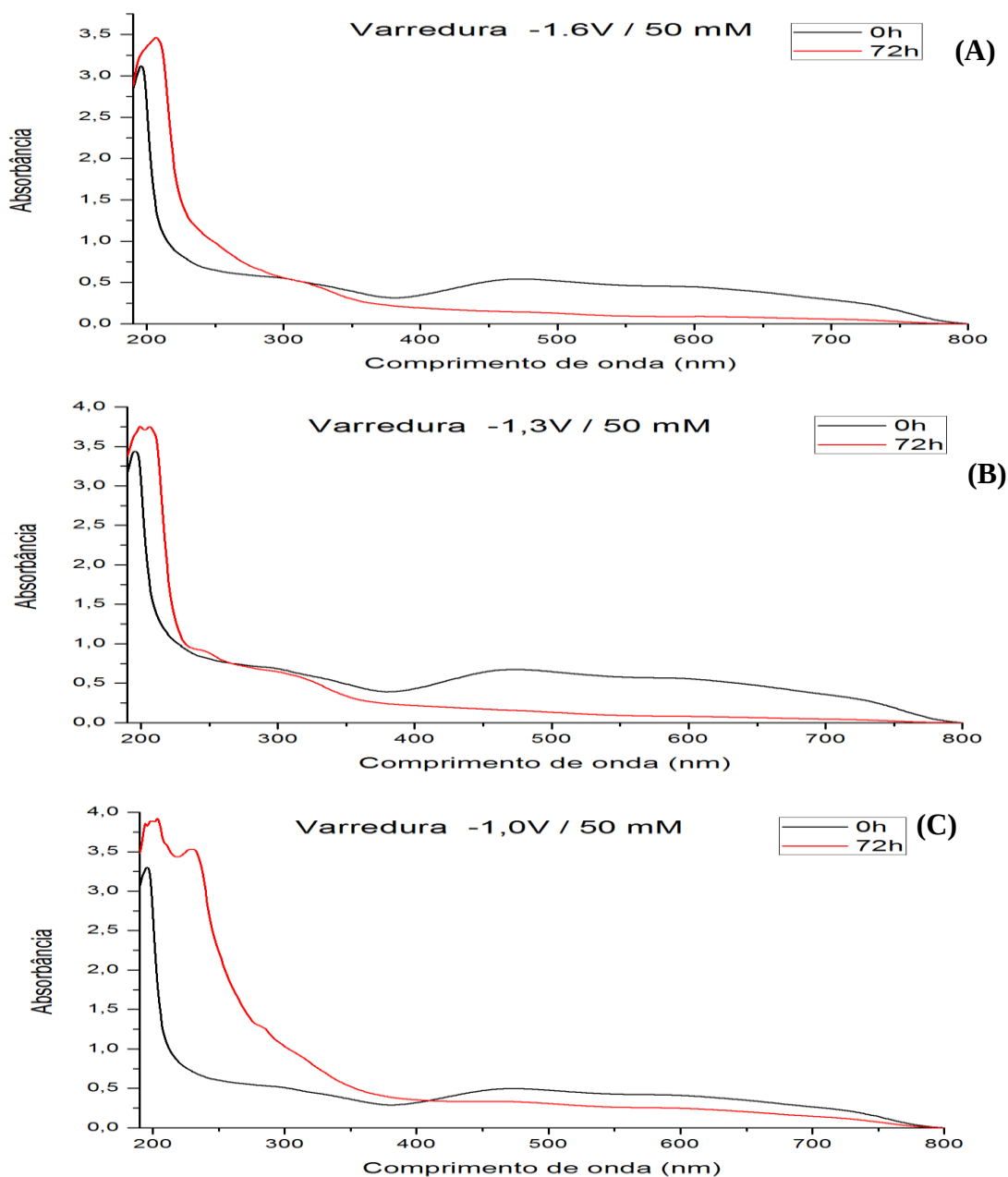
Solução tampão é resultado da adição de um ácido fraco e um sal desse ácido, ou uma base fraca e um sal dessa base. Quantitativamente, a capacidade tampão de uma solução é definida como a quantidade de matéria de um ácido forte ou uma base forte necessária para que 1L de solução tampão apresente uma mudança de uma unidade no pH (Skoog et al., 2010). O tampão é consumido quando a maioria da base fraca for convertida a ácido ou a maioria do ácido fraco for convertido a base.

Rozendal et al. (2006) ao utilizar diferentes soluções tampão verificou que o pH no compartimento do cátodo começou a aumentar diretamente desde o início das corridas experimentais devido ao transporte de espécies de cátions diferentes dos prótons através da membrana de Nafion. Devido à maior capacidade tampão do católito com tampão de fosfato 50 mM, o aumento do pH foi mais lento do que quando o católito com tampão fosfato 10 mM foi utilizado.

Para Gil et al. (2003) os tampões podem compensar a falta de transporte de prótons apenas temporariamente, sendo efetivos apenas em experimentos breves. Mesmo com uma menor eficiência de descoloração, o sistema se mostrou mais estável, sem ataque aos eletrodos de grafite e com uma variação de pH mais lenta.

De forma geral, as varreduras do espectro UV-vis sugerem que ocorreu uma redução do corante na região do visível em  $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$  e formação de subprodutos, sugerida pela formação de bandas na região do ultravioleta Figura 22. As bandas de absorção na região do ultravioleta se apresentam de forma mais definida para as soluções obtidas das eletrólises em potências de -1,3 V e -1,0 V (Figura 22B e 22C).

**FIGURA 22** - Varreduras espectrofotométricas após eletrólises em solução tampão 50 mM a potencial controlado do cátodo vs Ag/AgCl: (A) E = -1,6 V, (B) E = -1,3 V e (C) E = -1,0 V



A técnica de espectroscopia por UV-vis permite obter um espectro entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, sendo que parte responsável pela cor encontra-se na

região de 400 a 800 nm (região visível). A partir da diminuição das bandas específicas, visualizadas por meio do espectro, é possível quantificar a remoção de cor dos corantes.

Isto pode ser devido a que os radicais  $\bullet\text{OH}$  gerados a partir da reação de redução da água que ocorre no cátodo, atacando primeiro as ligam. duplas  $\text{N}=\text{N}-$ , que são da menor banda de absorção de energia atribuída à transição  $n \rightarrow \pi^*$  levando à abertura das duplas ligam. -  $\text{N}=\text{N}-$ , destruindo então os sistemas  $\pi$  conjugados longos e a formação de fragmentos aromáticos de produtos intermediários, atribuído a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Yang, 1987).

#### 5.2.4 Comportamento cinético

A remoção de cor foi melhor ajustada pela cinética de primeira ordem (Tabela 10) em todos os teste com duração de 72h.

**TABELA 10** - Constante cinética ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) para os testes eletroquímicos realizados com a solução tampão 50 mM

| Teste | Solução | Potencial (V) | $k (h^{-1})$ | $R^2$  |
|-------|---------|---------------|--------------|--------|
| ECM   | 50 mM   | -1.6          | 0,0187       | 0,9912 |
|       |         | -1.3          | 0,0111       | 0,9594 |
|       |         | -1.0          | 0,0056       | 0,9952 |

As velocidades de descoloração foram menores, para os três potenciais, quando comparados ao eletroquímico sem adição de solução tampão 50mM, tendo sido 3,7, 2,2 e 2,7 vezes menor para -1,6V, -1,3V e -1,0V, respectivamente. Assim como diminuiu a diferença, das velocidades, entre os potenciais do eletroquímico com adição de solução tampão 50mM, sendo 1,7 e 3,3 vezes menor para -1,3V e -1,0V em relação ao potencial de -1,6V (Tabela 10).

#### 5.2.5 Configuração bioeletroquímica com solução tampão de 50 mM

Considerando que a variação de pH variou pouco em presença de solução tampão fosfato pelo menos em dois potenciais, os testes bioeletroquímicos foram realizados em meio tamponado.

A Tabela 11 traz os valores de eficiência de descoloração ( $E_D\%$ ), eficiência de remoção de DQO ( $E_{DQO}\%$ ), pH, diferença de potencial (V), carga (Q) e corrente (mA), observados para os potenciais -1.6V, -1.3V e -1.0V, com o sistema operado no modo bioeletroquímico com solução tampão 50 mM e três diferentes configurações (a-bc), (ba-c) e (ba-bc).

**TABELA 11** - Resultados das análises no ânodo e cátodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, diferença de potencial ( $\emptyset$ ), carga (Q), corrente (mA) e densidade de corrente (J) observados no experimento operado no modo bioeletroquímico com solução tampão 50mM em FI.

| Potencial (V) | SBE     | $E_D$ (%) | $E_{DQO}(\%)$<br>A C** |      | *pH In/Fi |         | $\emptyset$ (V) | Q (C) (-) | $I_0/I_f$ (mA) | J (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------|---------|-----------|------------------------|------|-----------|---------|-----------------|-----------|----------------|-------------------------|
|               |         |           |                        |      | A         | C       |                 |           |                |                         |
| <b>-1,6</b>   | (ba-c)  | 77        | -73                    | -    | 7/1,6     | 7 /12   | 9,1             | 31538     | -35/-205       | 2,13                    |
|               | (a-bc)  | -48       | -145                   | -18  | 7/1,6     | 7/12    | 10              | 43849     | -143/-64       | 2,92                    |
|               | (ba-bc) | -4        | -36                    | -103 | 7/1,6     | 7,5/13  | 30              | 41667     | -119/-181      | 2,79                    |
| <b>-1,3</b>   | (ba-c)  | 40        | 84                     | -    | 7/6,6     | 7,4/9,7 | 3,0             | 1396      | -53/-5,3       | 0,09                    |
|               | (a-bc)  | 81        | 20                     | 67   | 7/6,6     | 7/7,3   | 2,6             | 731       | -7,2/-2,6      | 0,05                    |
|               | (ba-bc) | 83        | 83                     | 75   | 7/6,7     | 7,2/7,5 | 3,0             | 959       | -21/-2,6       | 0,06                    |
| <b>-1,0</b>   | (ba-c)  | 37        | 81                     | -    | 7,4/7     | 7,4/8,8 | 2,8             | 1168      | -45/-4,5       | 0,08                    |
|               | (a-bc)  | 83        | 54                     | 76   | 7/6,8     | 7,1/7,6 | 2,8             | 381       | -6,7/-1,1      | 0,02                    |
|               | (ba-bc) | 79        | 84                     | 73   | 7,3/7     | 7,2/7,7 | 2,3             | 494       | -10,4/-1,9     | 0,03                    |

\* pH In/Fi (pH inicial/pH final) \*\* Câmara anódica e Câmara catódica nas configurações com biocátodo

Os dados indicam baixas (e até negativas) eficiências de descoloração e remoção de DQO em alguns testes bioeletroquímicos. Considerando a eficiência de descoloração e o potencial -1,6 V a configuração mais eficiente foi com o uso de bioânodo-cátodo (ba-c) (Figura 23A), sendo de 77%. No entanto, a DQO aumentou após 48 h, sem remoção nas primeiras horas no potencial de -1,6 V (Figura 24A). Compostos formados podem ter se reorganizado e formados compostos detectáveis na DQO.

Nas configurações a-bc (Figura 23B) e ba-bc (Figura 23C) para esse potencial (-1,6V), se observa descoloração nas primeiras 24h, sendo que posteriormente a absorbância volta subir

no comprimento de onda do corante ( $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ ), sugerindo a formação (ou liberação no meio líquido) de algum composto químico que absorve luz nesse mesmo comprimento de onda, uma vez que a descoloração do DB22 é irreversível.

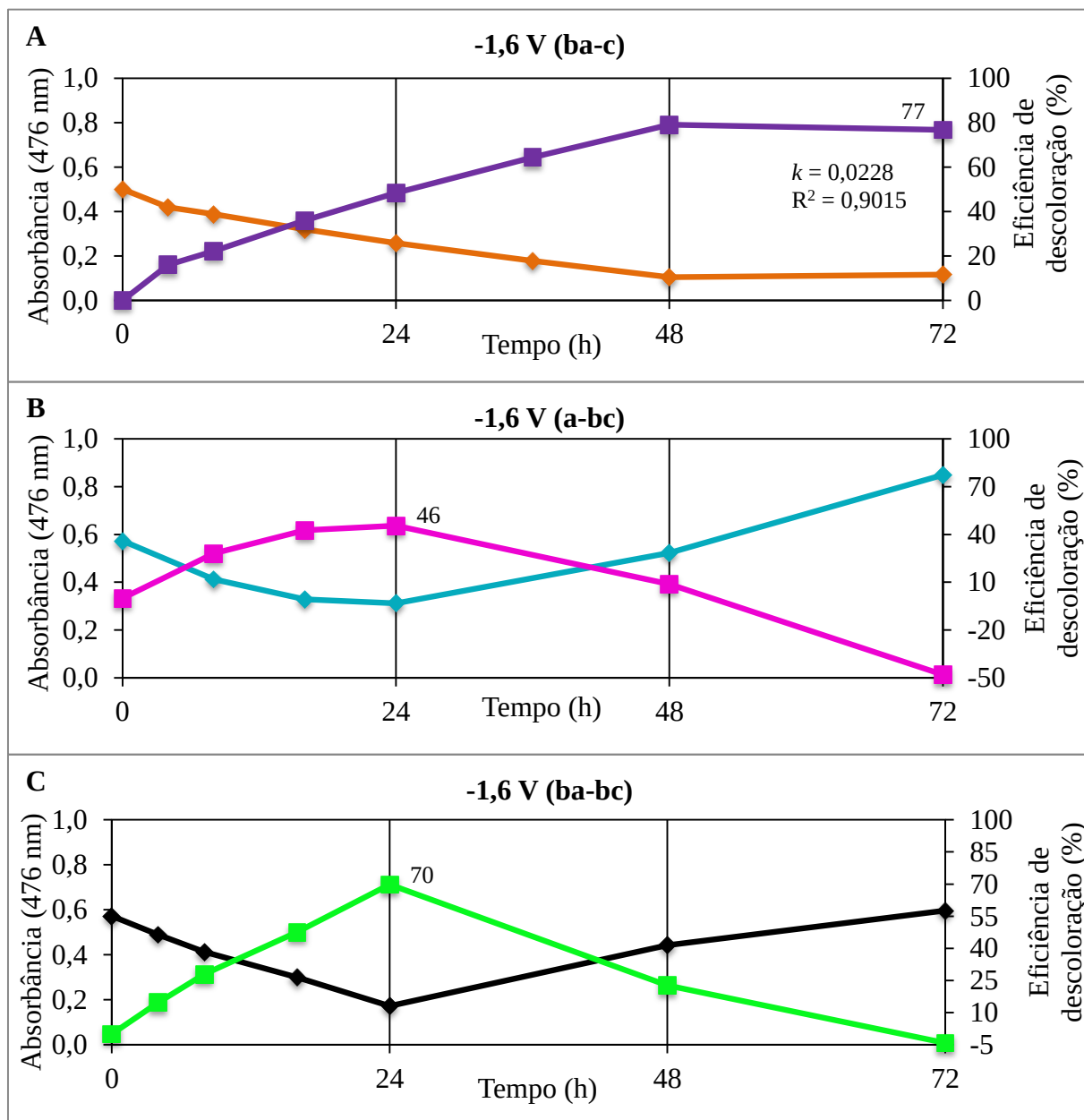
Os resultados negativos indicam que os valores aumentaram no tempo. Esse evento sugere que a variação de pH pode ter alterado a condição celular dos microrganismos presentes no lodo. O pH determina o crescimento, sobrevivência e destruição do microrganismos. A maioria apresenta pH ótimo entre 6,5 e 7,5, sendo o pH máximo de 9 e o pH mínimo de 4,5 para a maioria das bactérias (Pelczar et al., 1997). A variação acentuada nos valores de pH, podem causar lise das células dos microrganismos com posterior liberação de material celular, aumentando a DQO e cor.

Percebe-se ainda, que os microrganismos presentes no ânodo de alguma forma auxiliaram a retirada de elétrons da matéria orgânica. Em todos os casos em que bioânodo foi utilizado, a eficiência de remoção de DQO foi maior (ou menos negativa) do que com o uso de ânodo apenas. Isso indica que os microrganismos desempenham papel importante e a matéria orgânica não é oxidada eficientemente pelo sistema eletroquímico isoladamente. Os valores de potencial que resultaram nas melhores eficiência de remoção de DQO, em torno de 82%, no bioânodo, foram -1,3 V e -1,0 V.

Com relação ao biocátodo, os microrganismos também desempenharam papel importante, de auxílio na transferência de elétrons para o corante, haja vista que na ausência de microrganismos no cátodo a eficiência de remoção de corante foi sempre inferior. Nos casos de uso de biocátodo (Tabela 11), para os valores de potencial de -1,3V e -1,0V, os elétrons foram preferencialmente transferidos para o corante, ao invés de serem direcionados para a eletrólise da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Tal hipótese é suportada pelo fato do pH final ter sido menor nos casos de biocátodo (em torno de 7,5) quando comparado com os casos de cátodo (9,7 para -1,3V e 8,8 para -1,0V), associado a melhor eficiência de remoção de cor no biocátodo (entre 79 e 83%) do que no cátodo (entre 37 e 40%).

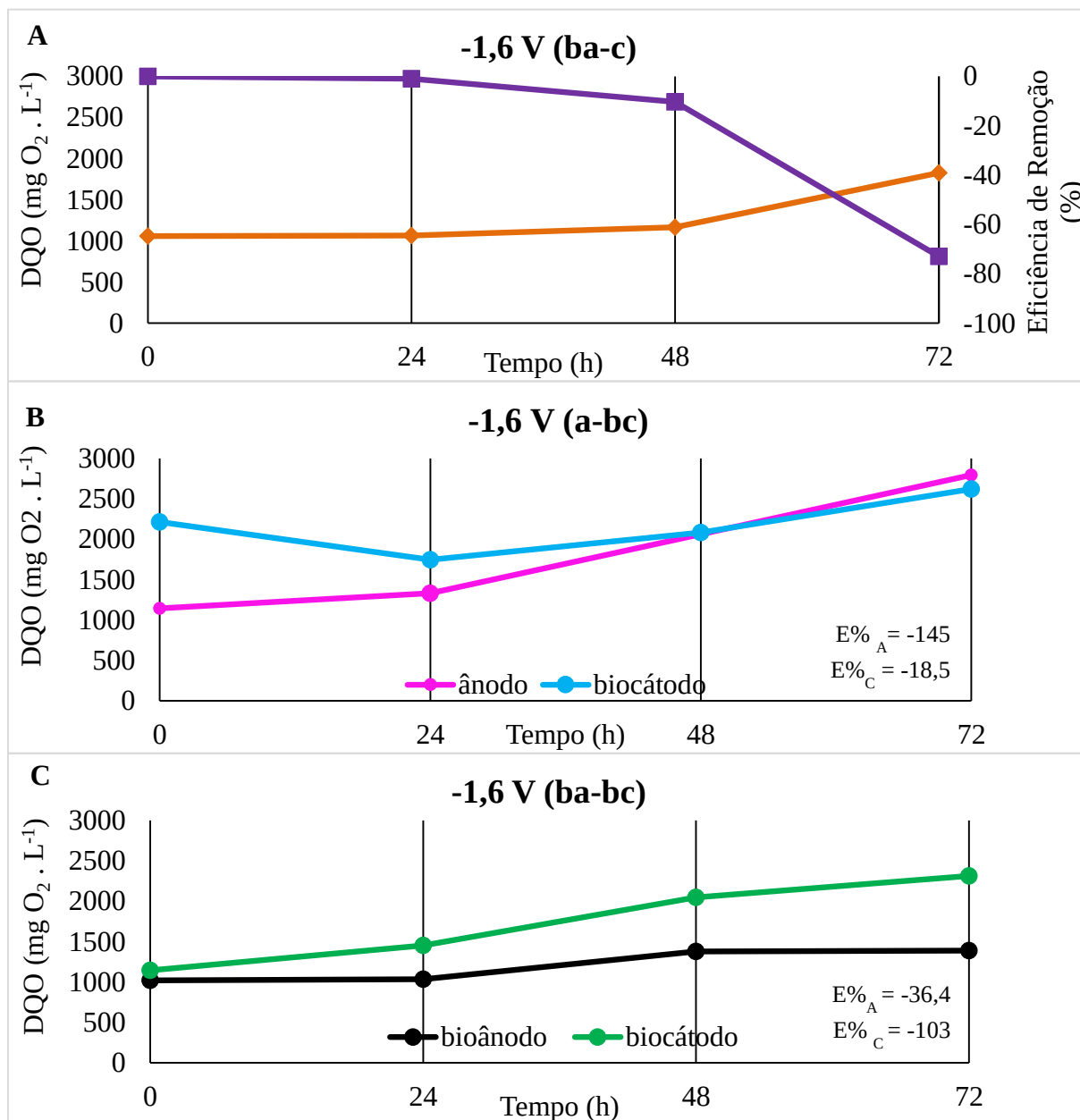


**FIGURA 23** - Eficiências de descoloração: -1,6 V (ba-c) (A); -1,6 V (a-bc) (B); -1,6 V (ba-bc) (C)



O uso do potencial de -1,6 V não favoreceu a remoção de cor e DQO em nenhuma das configurações testadas, o que poderia ser decorrente do processo de lise celular, que deve ter ocorrido após as primeiras 24h fazendo com que a DQO e a absorbância no comprimento de onda do DB22 aumentassem (Figuras 24A, 24B, 24C). No entanto, tal fato não explica o aumento da DQO (Figura 24B) na câmara do ânodo, quando microrganismos não foram adicionados (configurações a-bc). O potencial em questão ainda apresentou altos valores de carga, o que indica maior consumo de energia elétrica.

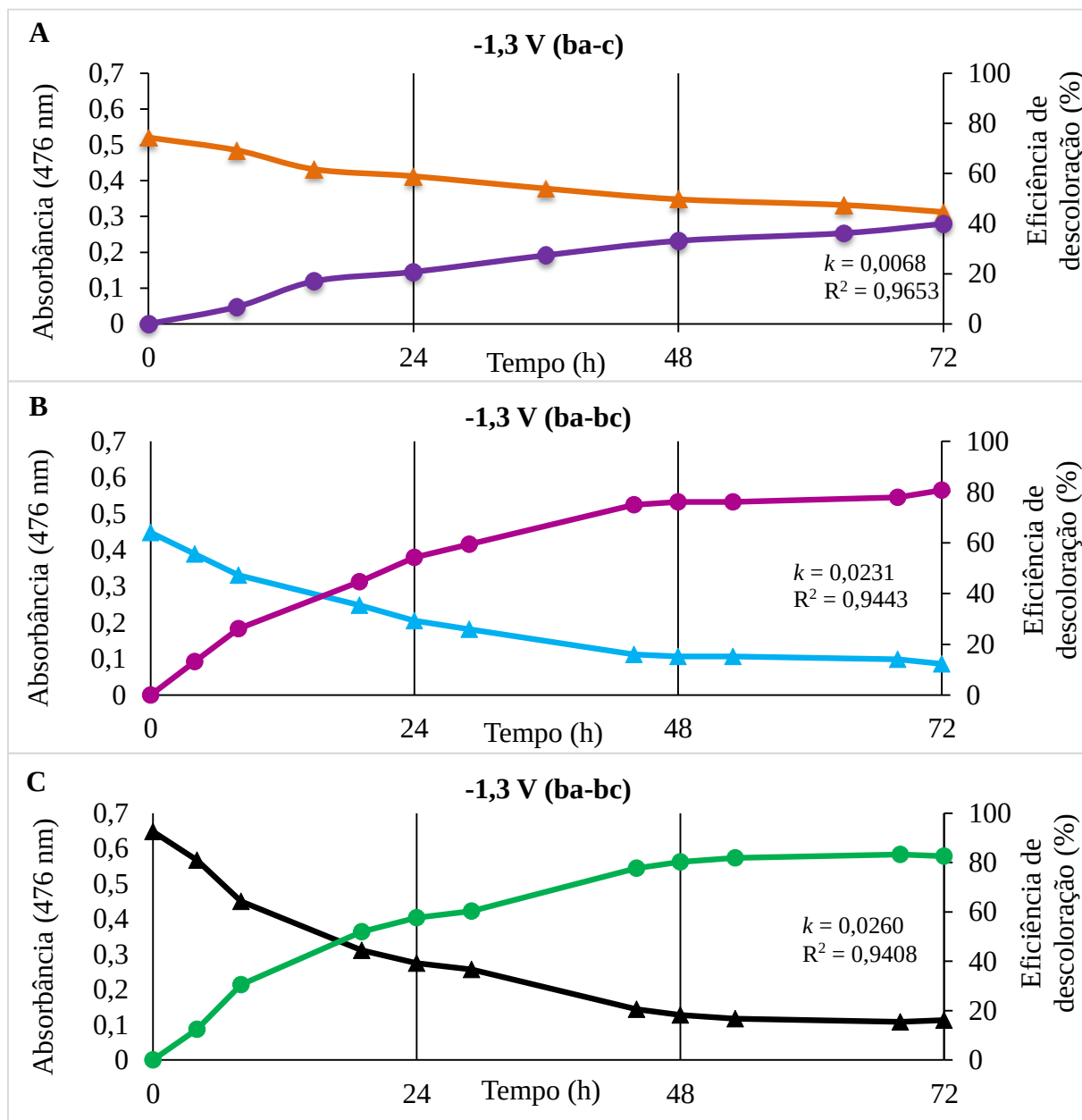
**FIGURA 24** - Eficiência de remoção de DQO: -1,6 V (ba-c) (A); -1,6 V (b-bc) (B); -1,6 V (ba-bc) (C)

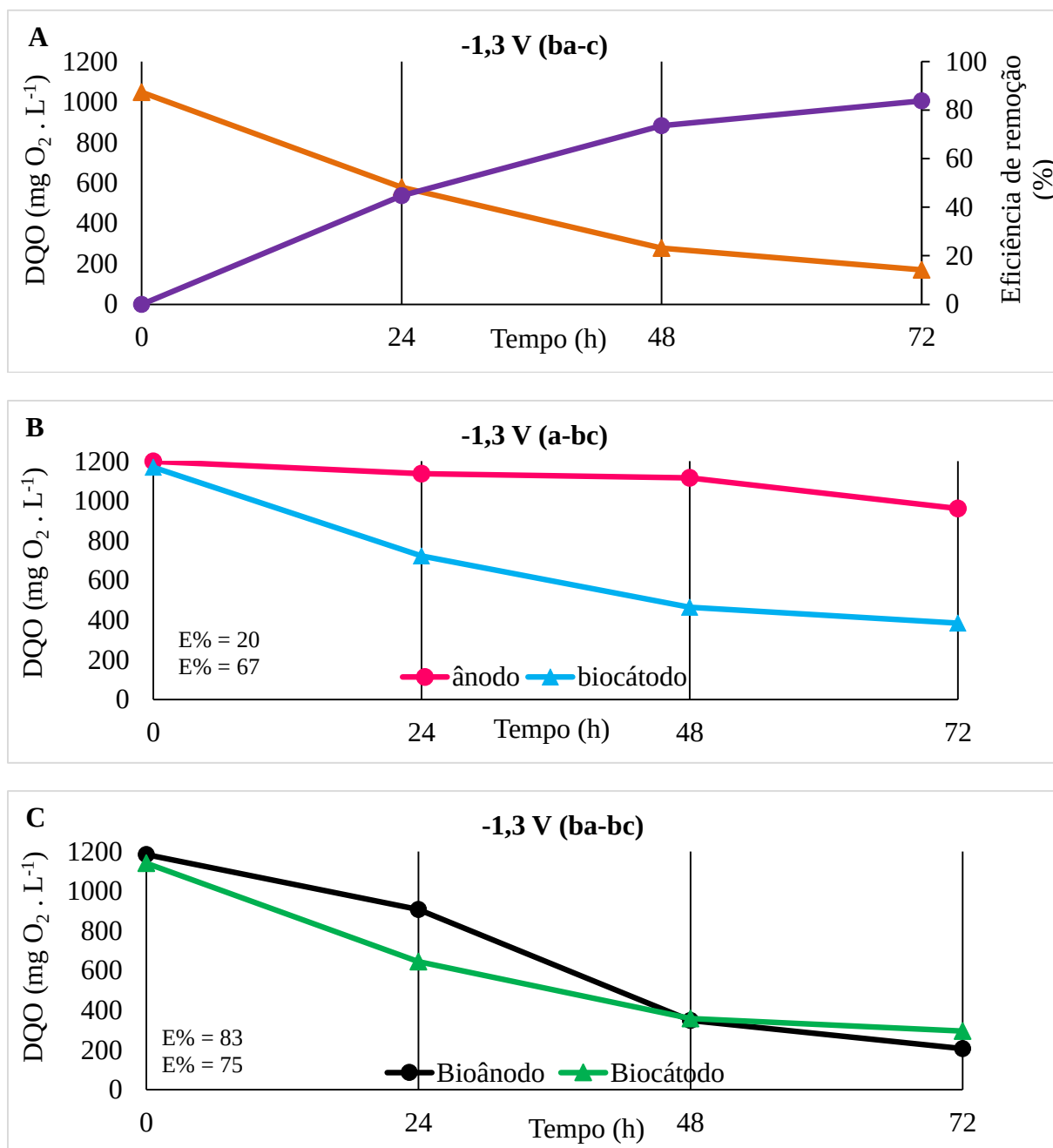


Considerando apenas as eficiências de descoloração (25A, 25B, 25C) e remoção de DQO (26A, 26B, 26C) entre as três configurações sob o potencial de -1,3V, percebe-se que as configurações com biocátodo (a-bc) e (ba-bc) foram mais eficientes (Tabela 11).

Ao analisar os três testes bioeletroquímicos, para o potencial constante de -1,3V, é perceptível que o biocátodo tem um papel importante no processo, uma vez que quando utilizado, as melhores eficiências de descoloração e de remoção de DQO foram alcançadas, além de que a variação de pH foi menor nesses casos, permanecendo tanto a câmara anódica quanto a catódica com pH próximo ao neutro (a-bc e ba-bc – Tabela 11).

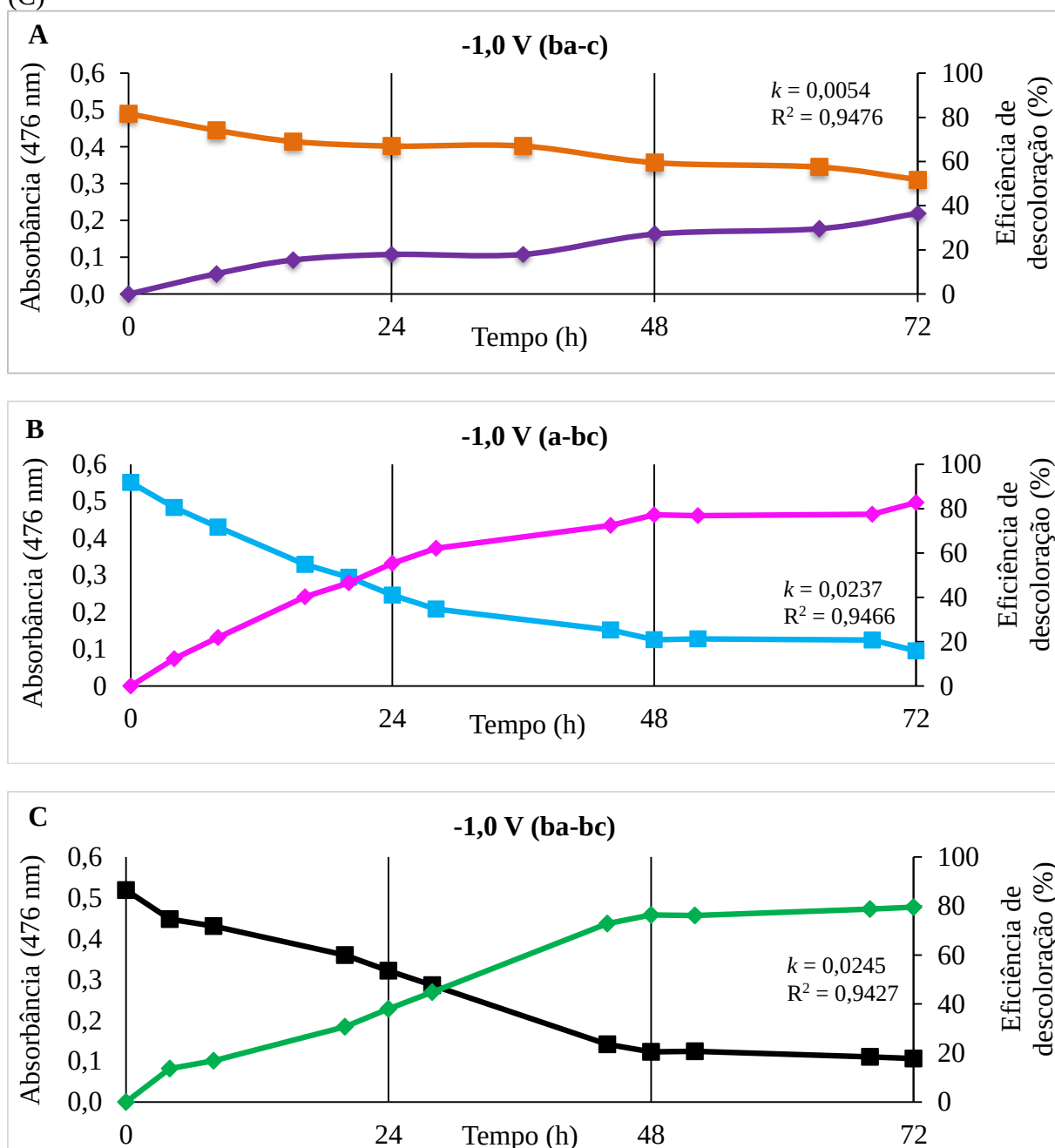
**FIGURA 25** - Eficiências de descoloração: -1,3 V (ba-c) (A); -1,3 V (a-bc) (B); -1,3 V (ba-bc) (C)

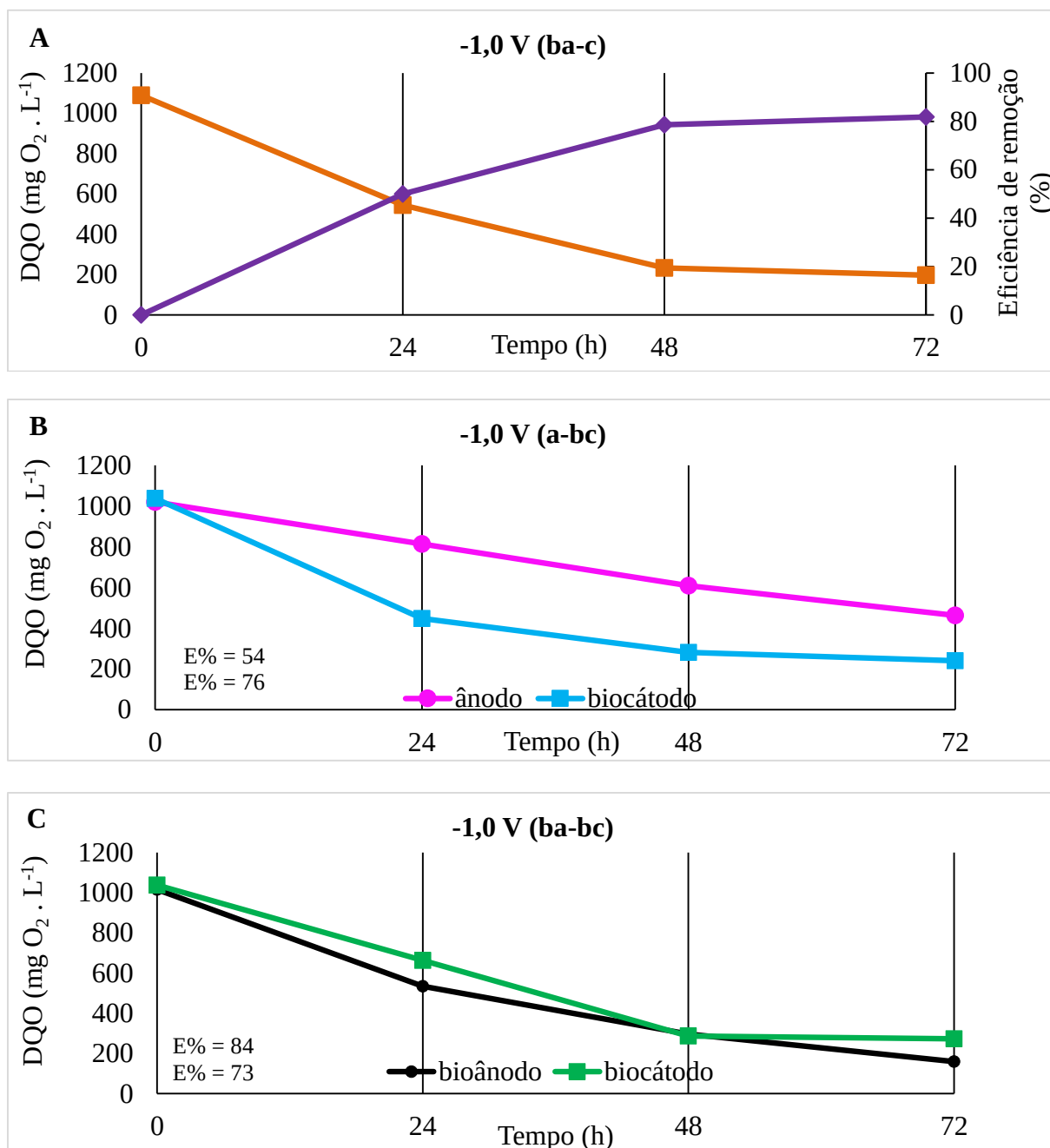


**FIGURA 26** - Eficiências de DQO: -1,3 V (ba-c) (A); -1,3 V (a-bc) (B); -1,3 V (ba-bc) (C)

Para o potencial de -1,0 V as melhores eficiências de descoloração foram para as configurações (a-bc) e (ba-bc) (Figura 27B e 27C), assim como no potencial de -1,3V. A remoção de DQO para o potencial em questão apresentou eficiências maiores que o -1,3 V para a configuração (a-bc) e eficiências semelhantes para a configuração (ba-bc) (Figura 28B e 28C). Sendo empregado menos energia para o potencial -1,0 V.

**FIGURA 27** - Eficiências de descoloração: -1,0 V (ba-c) (A); -1,0 V (a-bc) (B); -1,0 V (ba-bc) (C)



**FIGURA 28** - Eficiências de DQO: -1,0 V (ba-c) (A); -1,0 V (a-bc) (B); -1,0 V (ba-bc) (C)

Considerando o desempenho global, a configuração que resultou em melhor desempenho ocorreu quando microrganismos foram adicionados em ambas as câmaras, anódica e catódica (ba-bc – Tabela 9). Nesse caso, a eficiência de descoloração foi de 76% em 48 h e de DQO foi de 83% no bioânodo e 75% no biocátodo. Além disso, a variação de pH neste caso foi pouco significativa (Figura 25E e 25F), mantendo o mesmo próximo da neutralidade. Kong et al. (2014) utilizando bioânodo-biocátodo, em dupla câmara, para descolorir o corante diazo Congo Red, verificou uma eficiência de descoloração de 67,2% em 23 h, semelhante à obtida

no presente trabalho. Cui et al. (2011) já reportava que o biocátodo havia desempenhado papel significativo na descoloração do azo corante Alizarin Yellow R (AYR) nos SBEs.

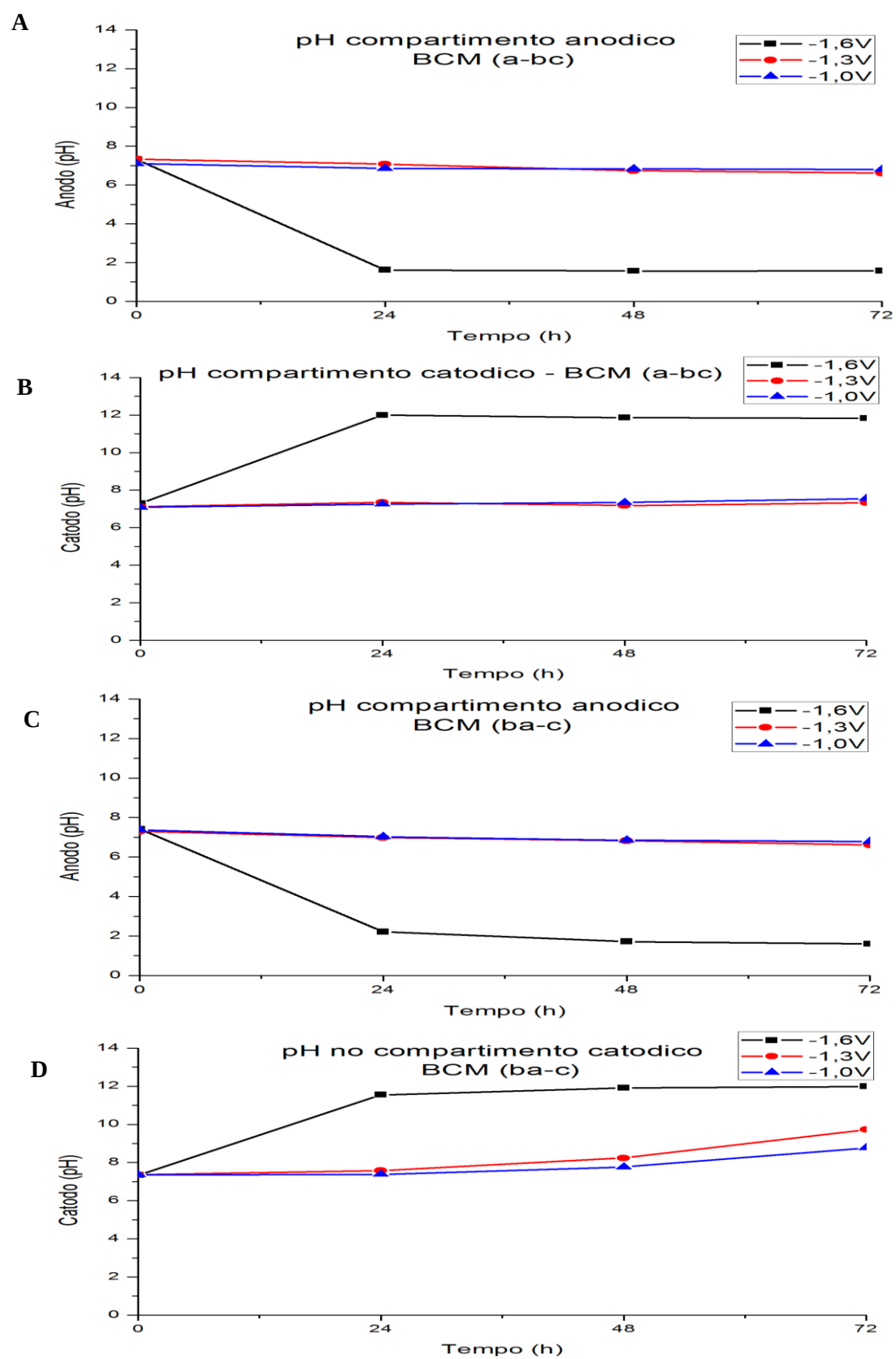
As configurações ânodo-biocátodo e bioânodo-biocátodo foram as que apresentaram menor geração de carga e corrente no tempo em comparação com todos os testes realizados, inclusive os eletroquímicos.

Os sistemas biocatalisados, em que os elétrons provenientes da matéria orgânica são transportados para o cátodo gerando  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  com pequeno uso energia de fonte DC (Liu et al., 2008), geram economia significativa de energia elétrica quando comparado ao método eletroquímico isoladamente. Isso aumenta a escala de aplicação do SBE, permitindo ainda, em alguns casos, a remoção de poluentes refratários por redução no cátodo (Huang et al., 2010; Shen et al., 2012; Wang et al., 2011b).

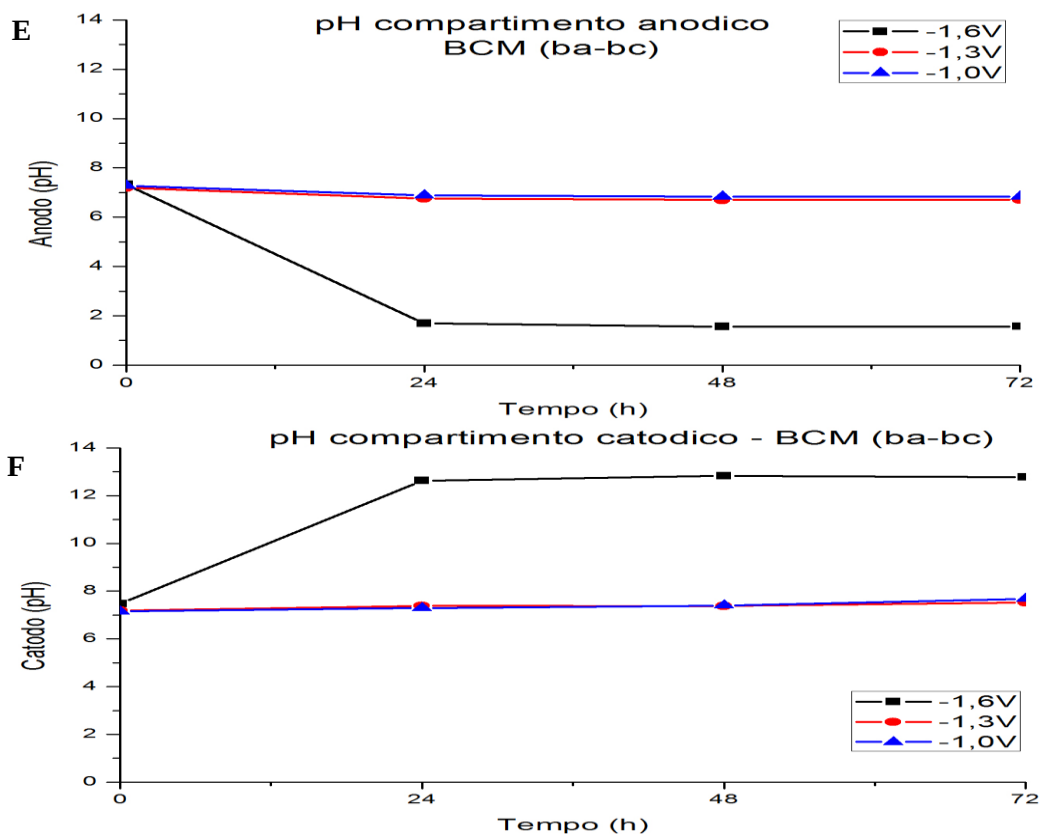
No presente trabalho, isso aconteceu no sistema bioeletroquímico (sistemas ba-bc, Tabela 11), em que 4,8 e 9,3 vezes menos energia (medida como carga, em Coloumbs) foi gasta, respectivamente para os potenciais de -1,3V e -1,0V, quando comparado com o sistema eletroquímico (sistema a-c, Tabela 9). Além disso, comparando esses mesmos sistemas, a remoção do corante aromático DB22 no cátodo foi 1,4 e 2,3 vezes maior no sistema bioeletroquímico, em relação ao sistema eletroquímico.

Quanto ao comportamento do pH (Figura 29), o uso do potencial igual a -1,6 V, resultou em variação considerável em todos os testes bioeletroquímicos, indicando que a solução tampão não apresentava concentração para tamponar o meio, diferentemente do comportamento observado para os valores de potencial de -1,3V e -1,0V. A capacidade do tampão é uma medida quantitativa de resistência a mudança de pH após a adição de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ . A variação do pH ocorre mais drasticamente quando os compostos responsáveis pelo tamponamento são consumidos, ou reagem quimicamente (Harris, 2007).

**FIGURA 29** - pH compartimento anódico (ba-c – A; a-bc – C; ba-bc – E) e pH compartimento catódico (ba-c – B; a-bc – D; ba-bc – F)

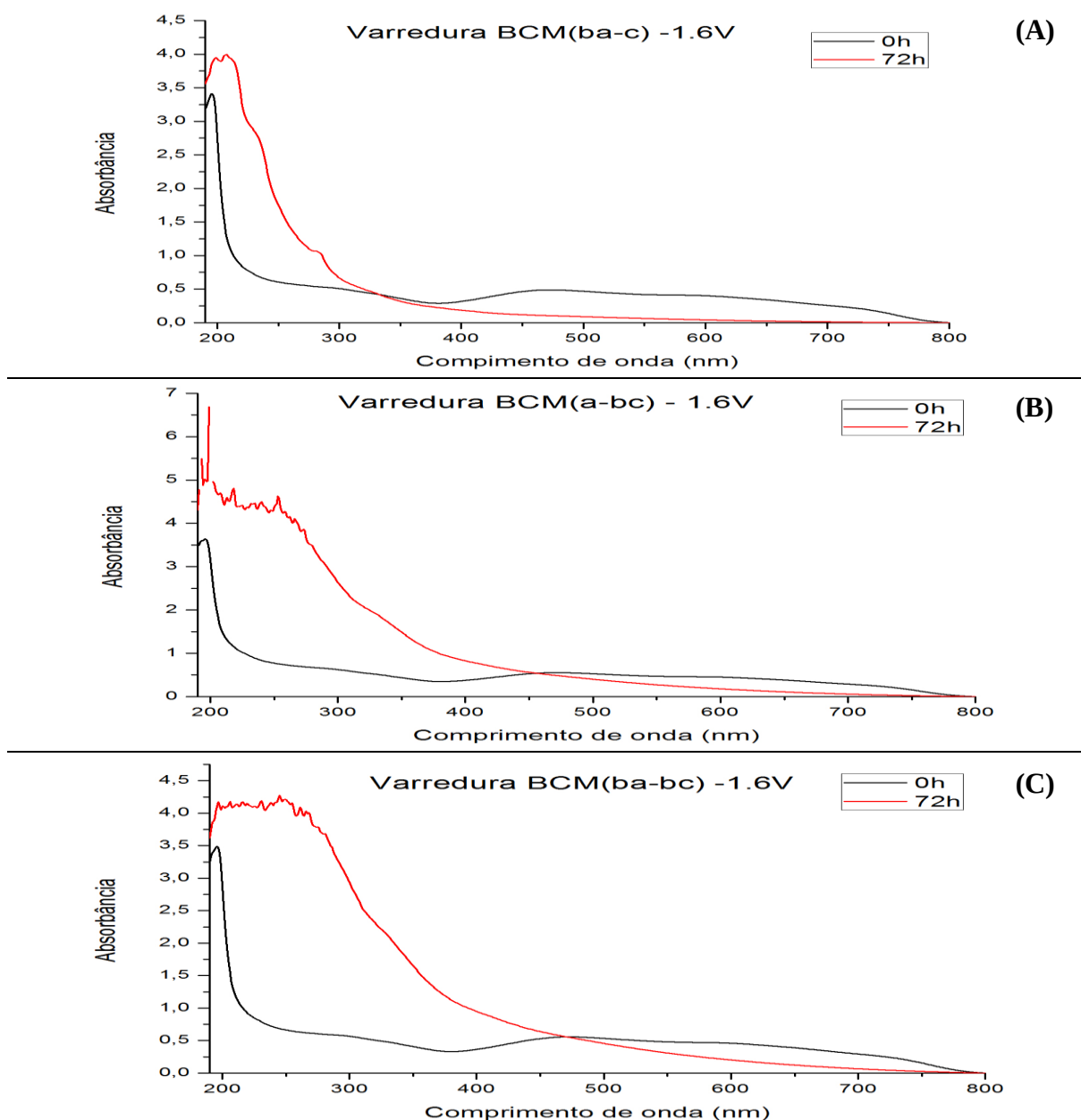






Em relação à formação de subprodutos de degradação do corante DB22, indicado qualitativamente pela absorção de luz UV na faixa de comprimento de onda entre 200 e 350 nm (Pinheiro *et al.*, 2004), se observa (Figura 30) que para o potencial de -1,6V (ba-c), em que a eficiência de descoloração foi de 77%, houve acúmulo de amins aromáticas no cátodo (Figura 30A). Nas demais condições em que o potencial de -1,6V foi aplicado (Figuras 30B e C) como a remoção de corante foi pequena (ou negativa – sistemas a-bc e ba-bc, Tabela 11) não se detectou banda que indique formação de amins aromáticas e sim, ruído na linha de base destas condições.

**FIGURA 30** - Varreduras espectrofotométricas para as configurações bioeletroquímicas (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,6 V

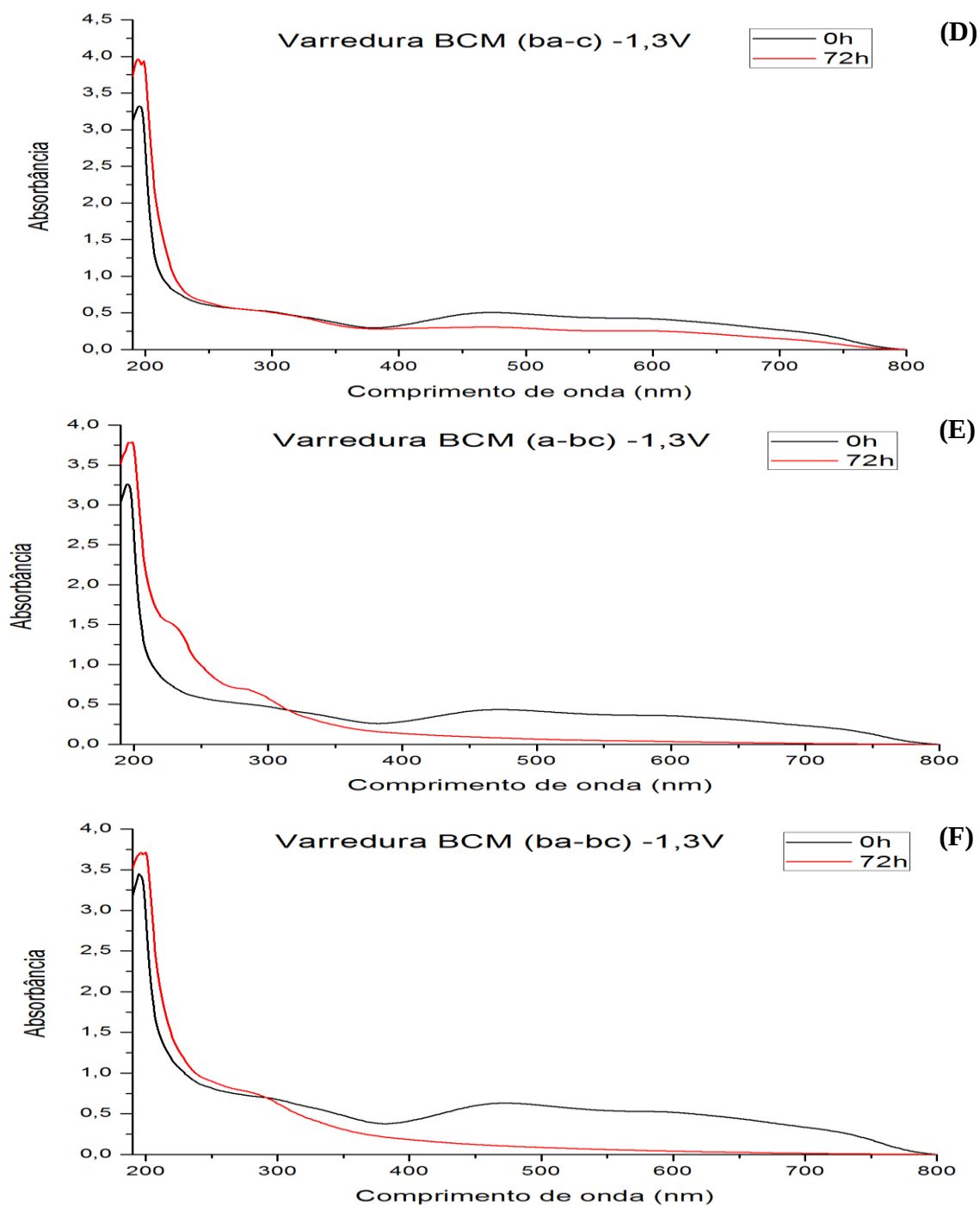


Quando o potencial de -1,3V foi aplicado (Figura 31), bandas claras sugerem a formação de aminas aromáticas somente quando o biocátodo foi utilizado (configurações a-bc e ba-bc, Figuras E e F, respectivamente). O que faz sentido, uma vez que essa é a rota metabólica de degradação biológica do corante DB22 (Figura 3). No entanto, na ausência de microrganismos no cátodo (configuração ba-c, Figura 31D), apesar de ter havido remoção de corante (40% - Tabela 11) não há acúmulo de aminas aromáticas.

Algumas hipóteses são então levantadas: 1) a rota metabólica de remoção eletroquímica é diferente da rota de remoção biológica; 2) a ligação azo, formada pela dupla ligação entre os

átomos de nitrogênio do corante azo, não é completamente rompida, apenas parcialmente, proporcionando remoção de cor, sem, no entanto, haver formação de aminas aromáticas. Não há literatura reportada que suporte nenhuma das hipóteses levantadas.

**FIGURA 31** - Varreduras espectrofotométricas para as configurações bioeletroquímicas (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,3 V

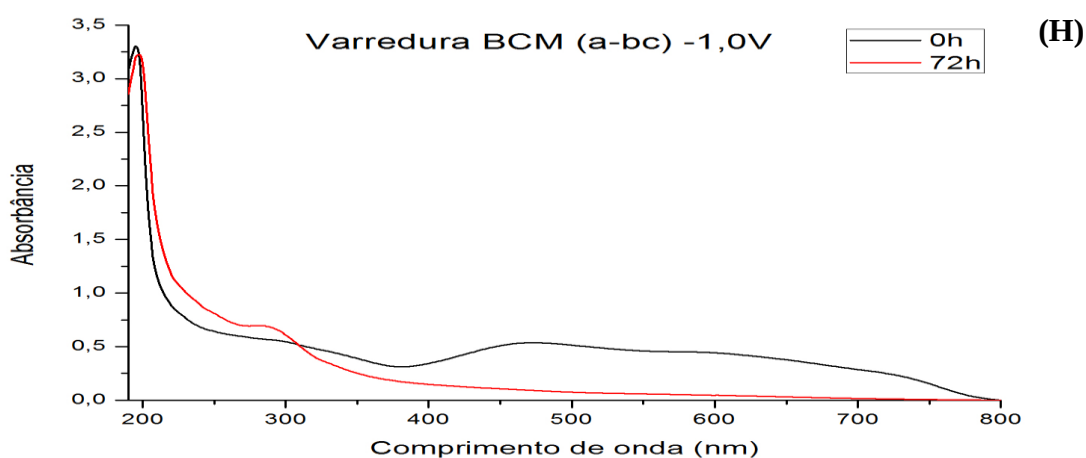
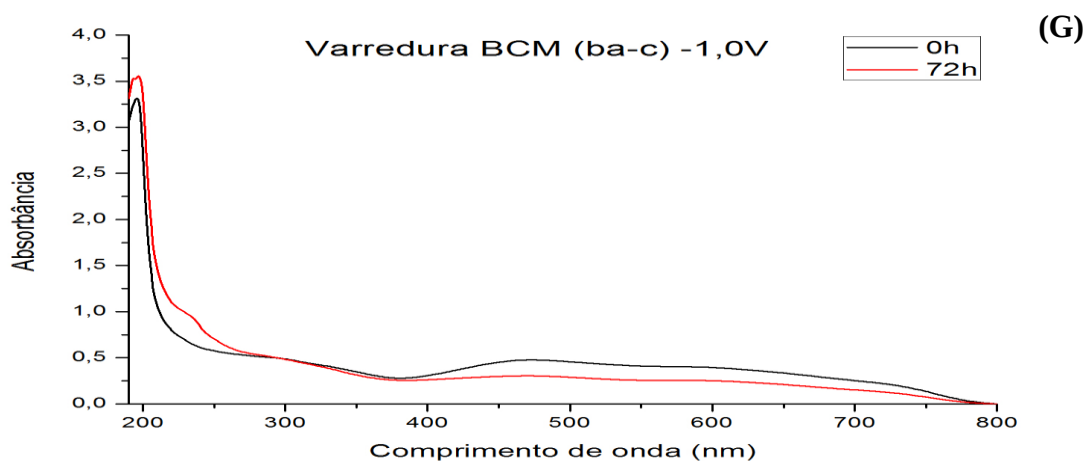


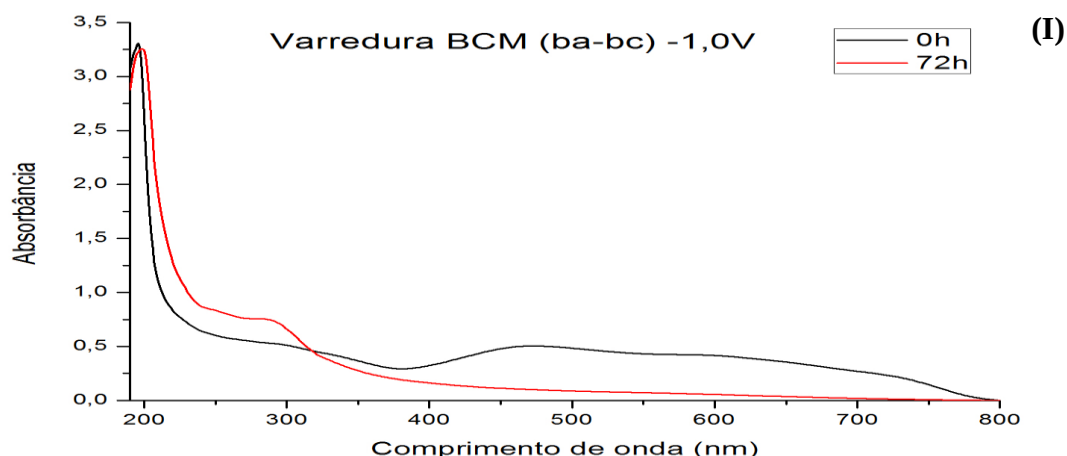
Para o potencial -1,0 V (Figura 32) o comportamento é muito semelhante ao obtido para o potencial -1,3V, com bandas na faixa UV bem detectadas quando microrganismos foram adicionados ao cátodo (Figuras 32H e 32I). No entanto, nessa análise é importante que os

interferentes que podem comprometer a análise de subprodutos sejam considerados. De acordo com Pinheiro et al. (2004) merece destaque a região entre 190 e 240 nm, em que o sulfureto mineral, em pH neutro e alcalino, absorve luz em 231 nm e ácidos carboxílicos e aldeídos no intervalo de 190-240 nm.

Como no cátodo não havia fonte de matéria orgânica de fácil degradação, nem sulfuretos, é pouco provável que tais interferentes estivessem presentes nas amostras analisadas. Pinheiro (2004) ainda destaca a região entre 200 e 350 nm como a faixa mais adequada para exploração de espectros para detecção de aminas aromáticas. É nessa faixa que bandas claras foram formadas quando microrganismos estiveram presentes no cátodo, para os potenciais -1,3V e -1,0V. Finalmente, os autores indicam a faixa entre 350 e 700 nm, como indicadores da ocorrência de corante do tipo azo.

**FIGURA 32** - Varreduras espectrofotométricas para as configurações bioeletroquímicas (ba-c), (a-bc) e (ba-bc) no potencial -1,0 V





### 5.2.6 Comportamento cinético

Nos ensaios bioeletroquímicos, a remoção de cor foi melhor ajustada pela cinética de primeira ordem (Tabela 11).

**TABELA 12** - Constante cinética ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) para os testes eletroquímicos e bioeletroquímicos realizados com a solução tampão 50 mM.

| Teste |         | Potencial (V) | $k$ ( $h^{-1}$ ) | $R^2$  |
|-------|---------|---------------|------------------|--------|
| BCM   | (ba-c)  | -1.6          | 0,0228           | 0,9015 |
|       |         | -1.3          | 0,0068           | 0,9653 |
|       |         | -1.0          | 0,0054           | 0,9476 |
|       | (a-bc)  | -1.6          | -                | -      |
|       |         | -1.3          | 0,0231           | 0,9443 |
|       |         | -1.0          | 0,0237           | 0,9466 |
|       | (ba-bc) | -1.6          | -                | -      |
|       |         | -1.3          | 0,0260           | 0,9408 |
|       |         | -1.0          | 0,0245           | 0,9427 |

A velocidade de descoloração, comparando as três configurações para os três potenciais aplicados, foi maior quando microrganismos foram adicionados em ambas as câmaras, ânodo e cátodo (configuração ba-bc), principalmente para os potenciais -1,3 V e -1,0 V. Ainda, quando o potencial de -1,3V foi aplicado nesta condição (ba-bc), a velocidade de descoloração foi 1,0 vezes maior do que para o potencial de -1,0V, indicando maior estímulo da atividade microbiana para o potencial de -1,3V.

Kong et al. (2014) utilizando um reator SBE de diferentes configurações, três eletrodos descoloração do azo corante Congo red, obtiveram eficiências de descoloração em 23 h de 67,2% a uma velocidade de  $0,176 h^{-1}$ .

### 5.2.7 Eletroquímico vs Bioeletroquímico

Analizando de forma conjunta os resultados obtidos no estudo é possível perceber a superior eficiência do sistema bioeletroquímico em comparação ao eletroquímico isoladamente.

É possível considerar eficiência superior do sistema ba-bc em relação ao sistema a-c em todos os parâmetros estudados, em presença de solução tampão 50 mM. Eficiência de descoloração foi 1,4 vezes maior para -1,3 V e 2,3 vezes maior para -1,0 V; eficiência de remoção de DQO apresentou valores 2,0 vezes maior para -1,3 V e 2,3 vezes maior para -1,0 V; carga em Coulomb 1,6 vezes menor para -1,3 V e 1,4 vezes menor para -1,0 V; média de corrente 1,6 e 1,5 vezes menor para -1,3 V e -1,0 V, respectivamente; velocidades cinéticas 2,2 e 4,3 vezes maior para -1,3 V e -1,0 V, respectivamente.

### 5.3 RESULTADOS FASE II (FII)

Considerando o bom desempenho do sistema bioeletroquímico, em especial, o sistema bioânodo-biocátodo para aplicação de potencial constante, foi realizado estudo com a aplicação de corrente para avaliar a eficiência de descoloração e remoção de DQO da configuração bioeletroquímica em questão.

A escolha das correntes a serem aplicadas foram feitas considerando as correntes resultantes dos testes com potencial constante. Os testes bioeletroquímicos (ba-bc) com corrente constante seguiram os mesmos padrões utilizados para potencial constante com solução tampão 50 mM.

Controlar o potencial vem do fato de que reações envolvendo vários produtos de reação, bem como a formação de outro produto, pode ser controlada pelo potencial fixado, visto que cada espécie ou grupo apresenta valor específico de potencial, sendo assim uma técnica mais seletiva. O tempo necessário é o inconveniente uma vez que geralmente medidas de potencial são mais demoradas que medidas feitas a corrente constante (Bard, 2001).

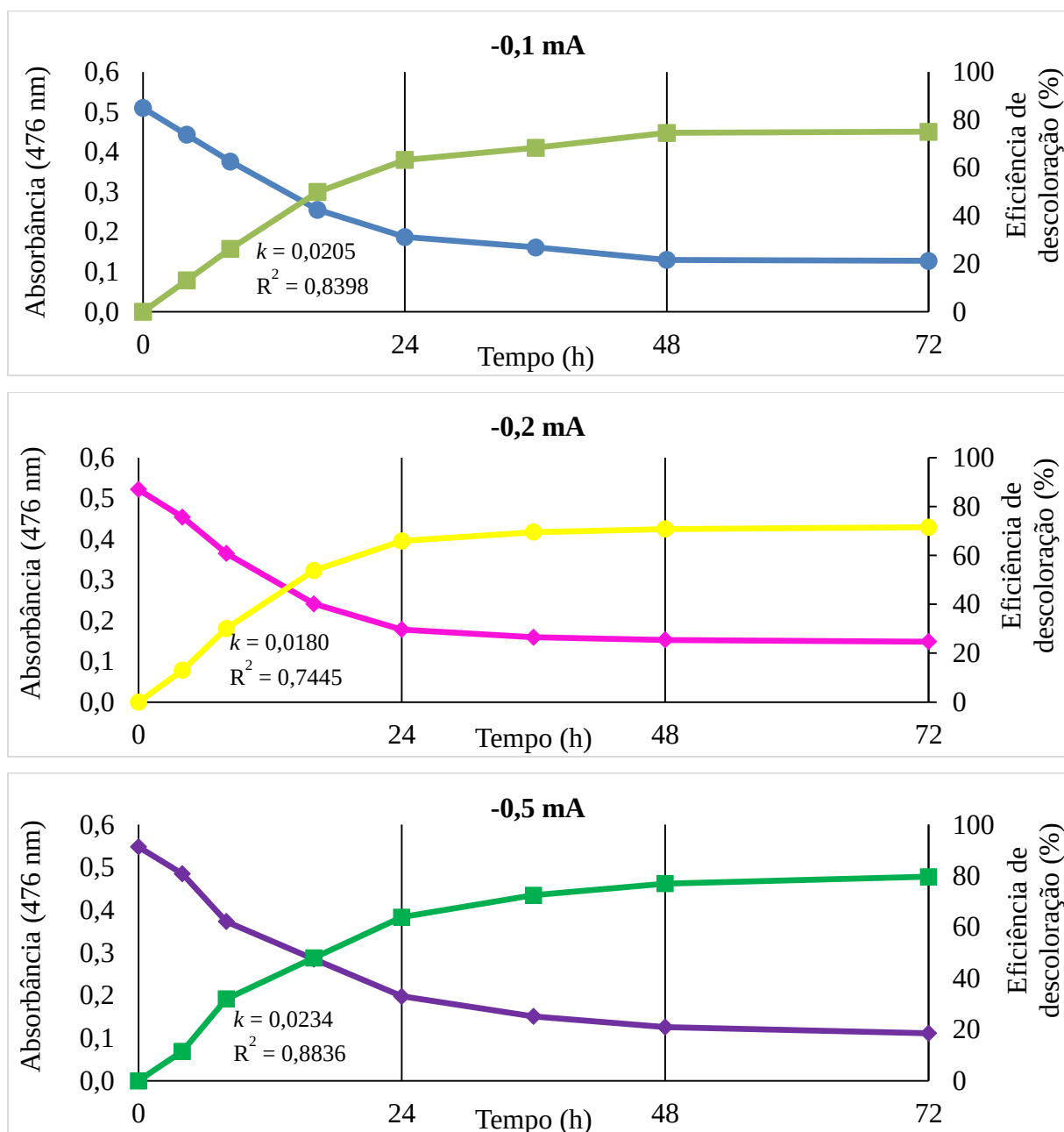
A Tabela 13 traz os valores de eficiência de descoloração ( $E_D$ %), eficiência de remoção de DQO ( $E_{DQO}$ %), pH, carga (Q) e potencial (mV), observados as correntes -1,0 mA, -0,2 mA, -0,5mA, -2,0 mA e -5,0 mA; assim como o ajuste cinético de ordem zero, com sistema operado no modo bioeletroquímico (ba-bc) em até 72 h.

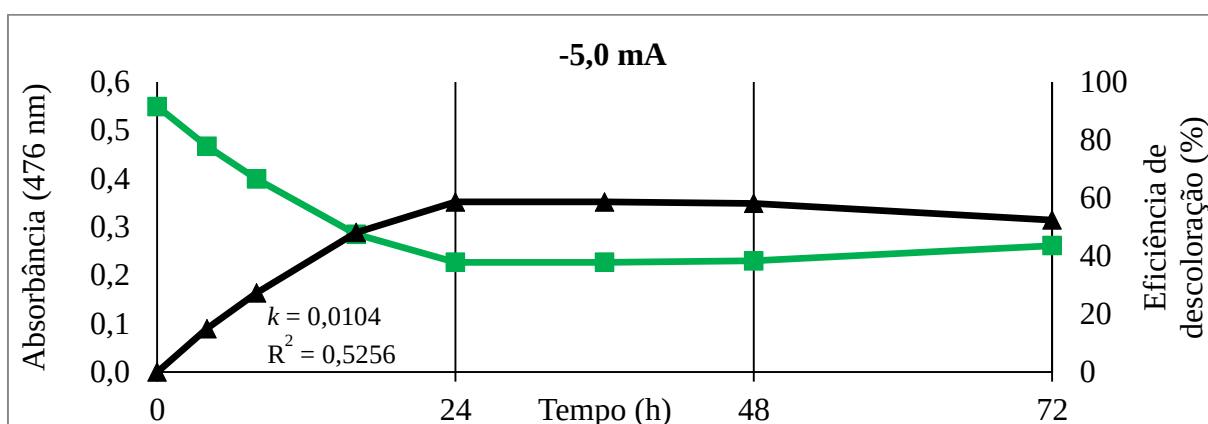
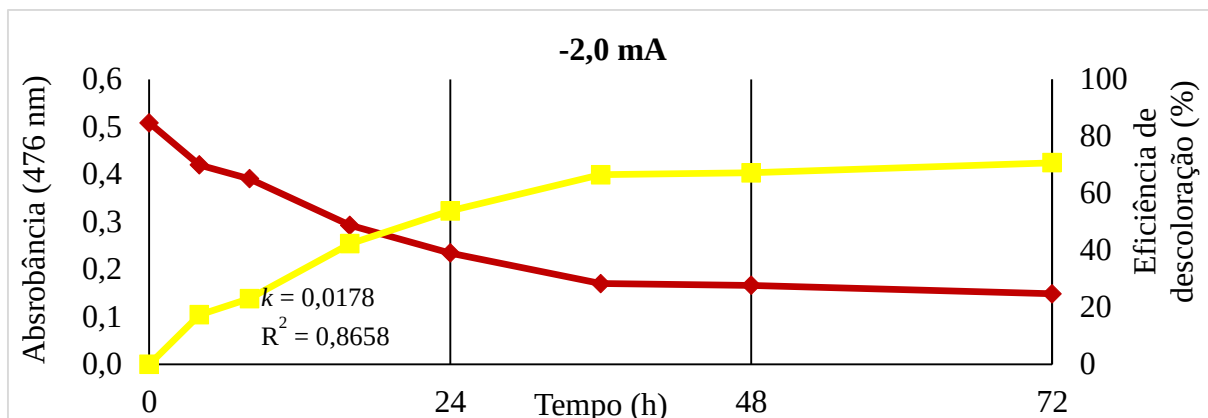
**TABELA 13** - Resultados das análises no cátodo e ânodo: Eficiência de descoloração ( $E_D$ ), remoção de DQO ( $E_{DQO}$ ), pH, carga (Q), corrente (mA), densidade de corrente (J), taxa ( $k$ ) e ajuste cinético ( $R^2$ ) observados no experimento operado no modo bioeletroquímico (ba-bc) com corrente constante.

| Corrente (mA) | $E_D$ (%) | $E_{DQO}$ (%)<br>A/C | pH In/Fi* |         | Q (C)  | $E_0 / E_f$ (mA) | $k$ ( $h^{-1}$ ) | $R^2$  |
|---------------|-----------|----------------------|-----------|---------|--------|------------------|------------------|--------|
|               |           |                      | Ânodo     | Cátodo  |        |                  |                  |        |
| -0,1          | 75        | 36/70                | 7,4/7,3   | 7,4/7,4 | -25,7  | -44,3/ 0,25      | 0,0205           | 0,8398 |
| -0,2          | 72        | 62/73                | 7,4/7,2   | 7,4/7,6 | -51,8  | 0,22/0,16        | 0,0180           | 0,7445 |
| -0,5          | 80        | 70/71                | 7,4/7,2   | 7,4/7,7 | -129,7 | 0,05/0,07        | 0,0234           | 0,8836 |
| -2,0          | 71        | 36/71                | 7,5/7,0   | 7,5/8,0 | -518,3 | 0,18/0,24        | 0,0178           | 0,8658 |
| -5,0          | 52        | 41/29                | 7,5/6,4   | 7,5/9,9 | -1297  | 0,03/0,11        | 0,0104           | 0,5256 |

Analisando eficiência de descoloração, os sistemas apresentaram em sua maioria valores superiores a 70%, ficando apenas o teste com corrente -5 mA abaixo desta média (Figura 33). Os valores indicam que os elétrons estão sendo transferidos para o corante reduzindo-o. Sugere-se assim que a presença de microrganismos no cátodo favorece a descoloração, por direcionar os elétrons para a molécula do corante, em comportamento semelhante ao observado para o potencial de -1,3 V e -1,0 V, nas condições estudadas

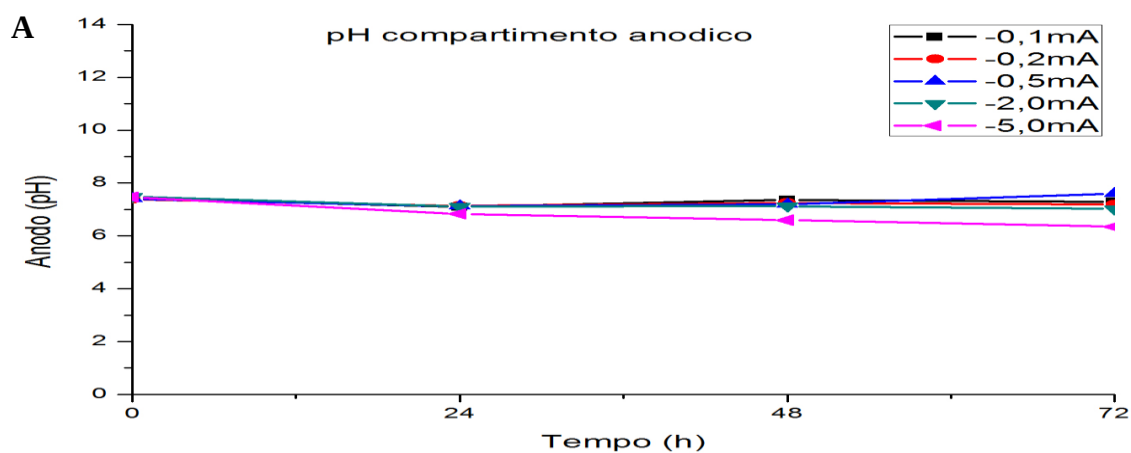
**FIGURA 33** - Eficiências de descoloração para as correntes aplicadas



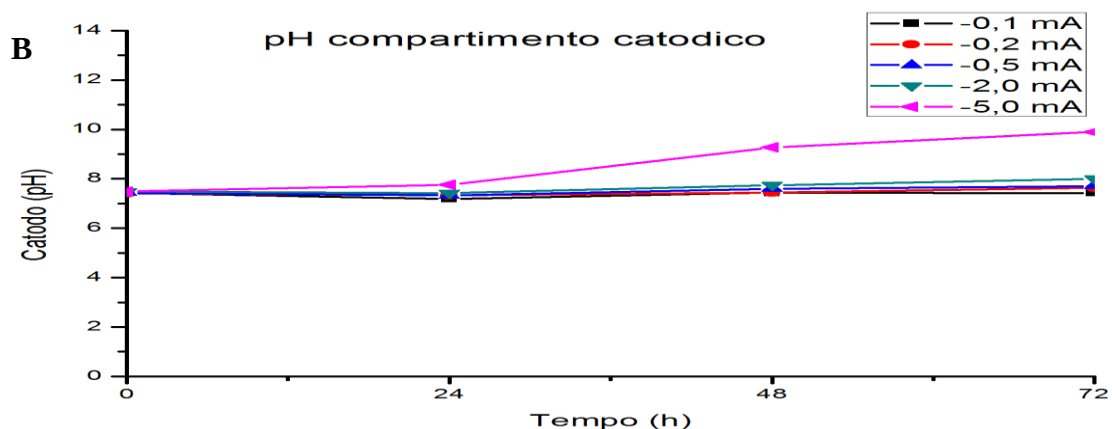


O pH se manteve neutro (Figuras 34A e 34B) com pequenas e desconsideráveis variações, exceto para corrente aplicada de -5,0 mA. Isso indica que o tamponamento foi eficiente e que os elétrons provenientes da oxidação da matéria orgânica foram direcionados para a redução do corante.

**FIGURA 34** - pH compartimento anódico (A) e pH compartimento catódico (B)



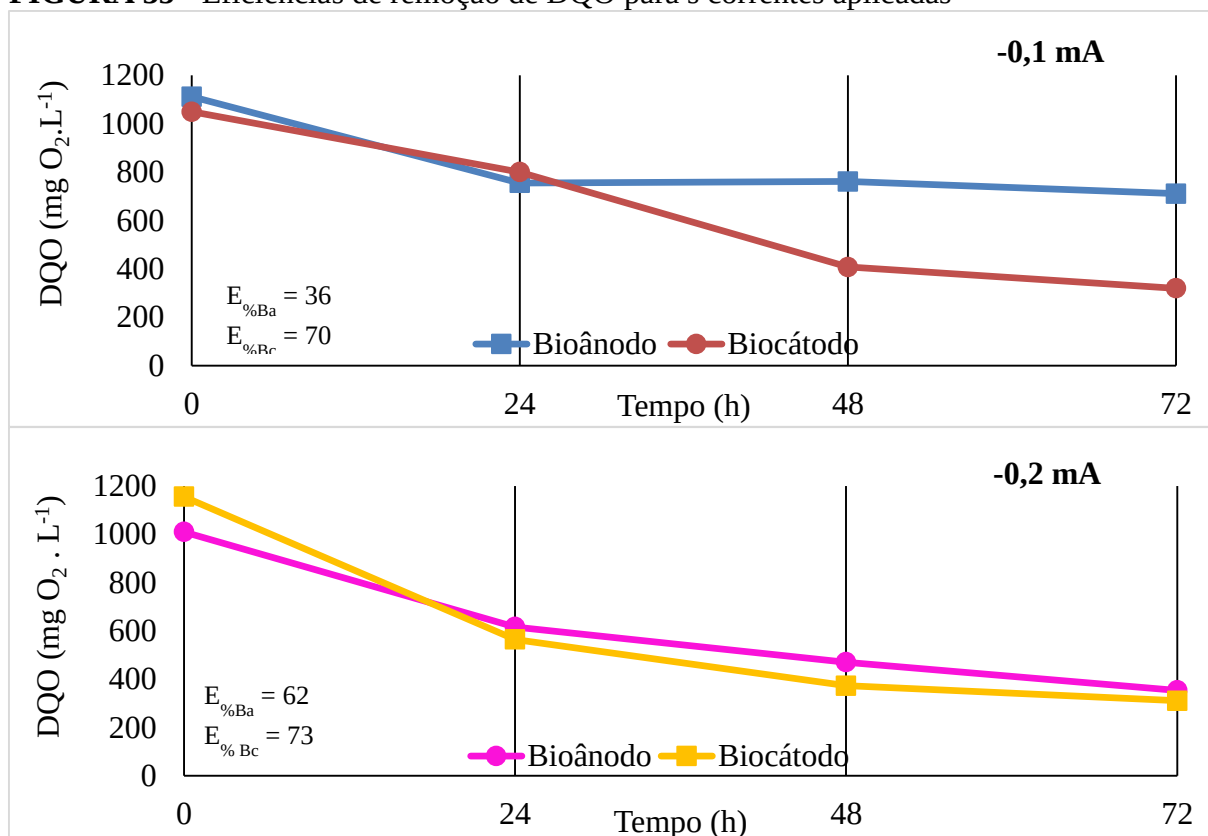


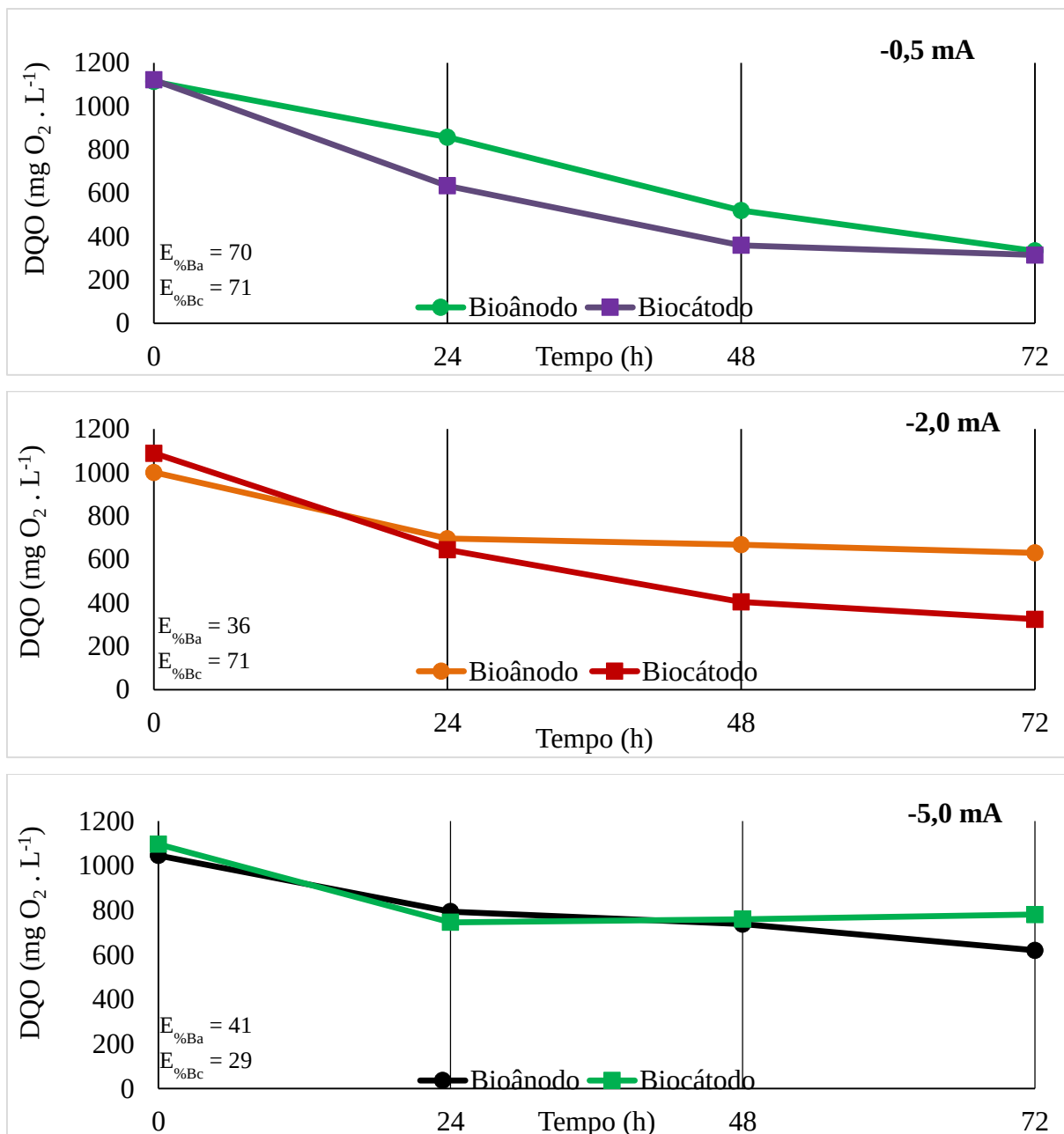


Para remoção de DQO, as eficiências de remoção variaram entre 36% e 70% no compartimento anódico e entre 29% e 73% para o compartimento catódico, mas permaneceu abaixo dos valores obtidos para potencial constante de -1,0V para os sistemas bioeletroquímicos testados anteriormente (Tabela11), principalmente para o (ba-bc).

A menor eficiência de remoção de DQO para a corrente de -5,0 mA indica, em associação com a maior variação de pH, que os elétrons gerados foram direcionados para a eletrólise da água e não para o corante, apresentando também o menor valor de eficiência de descoloração (Figura 35A e 35B).

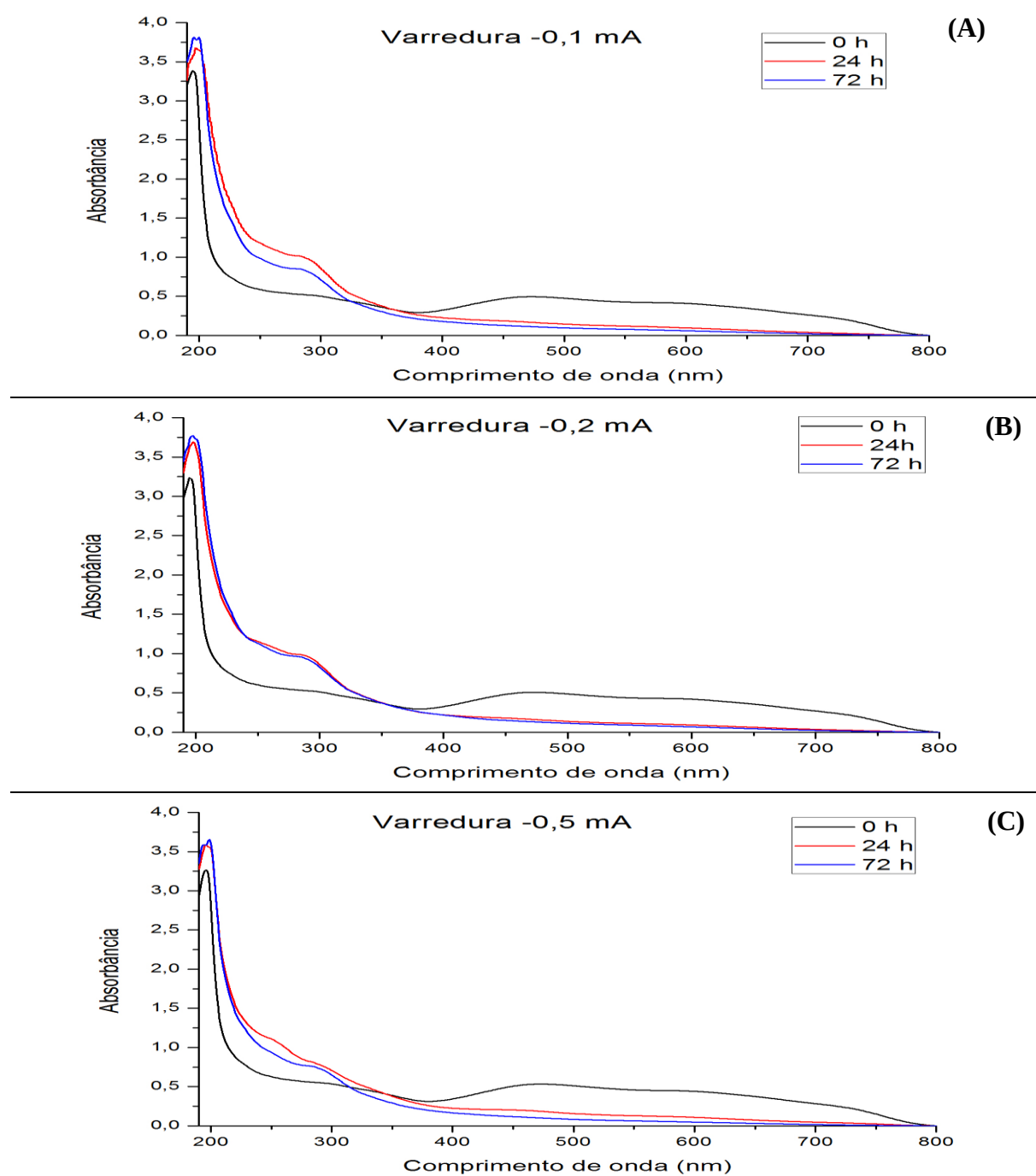
**FIGURA 35** - Eficiências de remoção de DQO para s correntes aplicadas

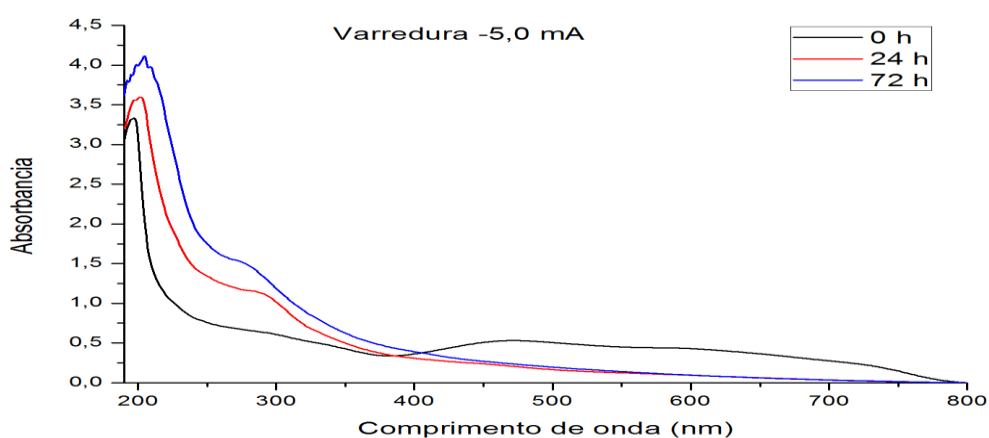
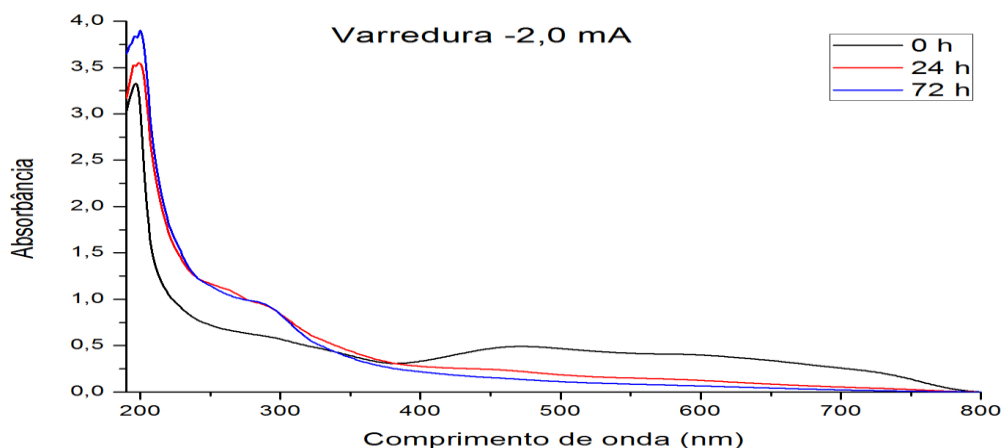




Os espectros de UV-VIS indicam ocorrência de descoloração do DB22, evidenciado pela suavização da banda em 476 nm, em todas as correntes aplicadas. É possível também observar ainda (Figura 36) que a descoloração é acompanhada pela formação de aminas aromáticas, que é caracterizada pelo aparecimento de banda na faixa de comprimento de onda entre 200 e 350nm na leitura de 24h. Além disso, para os valores de corrente de -0,1 mA, -0,5 mA e 5,0 mA ocorre ainda suavização de tais bandas na faixa do ultravioleta (Figuras 36A, 36C e 36E) no tempo de 72h, sugerindo a remoção dos subprodutos formados.

**FIGURA 36** - Varreduras espectrofotométricas para correntes: (A) -0,1 mA, (B) -0,2 mA, (C) -0,5 mA, (D) -2,0 mA e (E) -5,0 mA





A carga foi o diferencial dessa configuração com corrente constante. Comparando a configuração (ba-bc) com potencial constante  $-1,0\text{ V}$ , que serviu de base para esta fase, a carga para corrente constante de  $-0,1\text{ mA}$  foi 19 vezes menor, com velocidade de reação iguais ( $0,0244$  para potencial e  $0,0189$  para corrente), havendo assim menor quantidade de energia aplicada.

A corrente constante de  $-0,5\text{ mA}$  foi a que apresentou o melhor desempenho global entre os testes. A melhor eficiência de descoloração, igual a 80%, foi acompanhada da mais alta eficiência de remoção de DQO, igual a 70% no ânodo, com carga (Q) 3,8 vezes menor do que a resultante do teste base ( $-494$  para ba-bc com  $E = -1,0\text{ V}$ ) e velocidade de descoloração equivalente ( $0,0234$  com  $I = -0,5\text{ mA}$  e  $0,0244$  para  $E = -1,0\text{ V}$ ).

Sempre que corrente (I) é aplicada ao sistema eletroquímico, o aumento do potencial de célula (E) ocorre. Isso ocorre porque é preciso fazer com que as espécies eletroativas mantenham os processos de oxidação e redução, assim aumenta-se o potencial, com o intuito de manter a corrente constante (Bard, 2001).

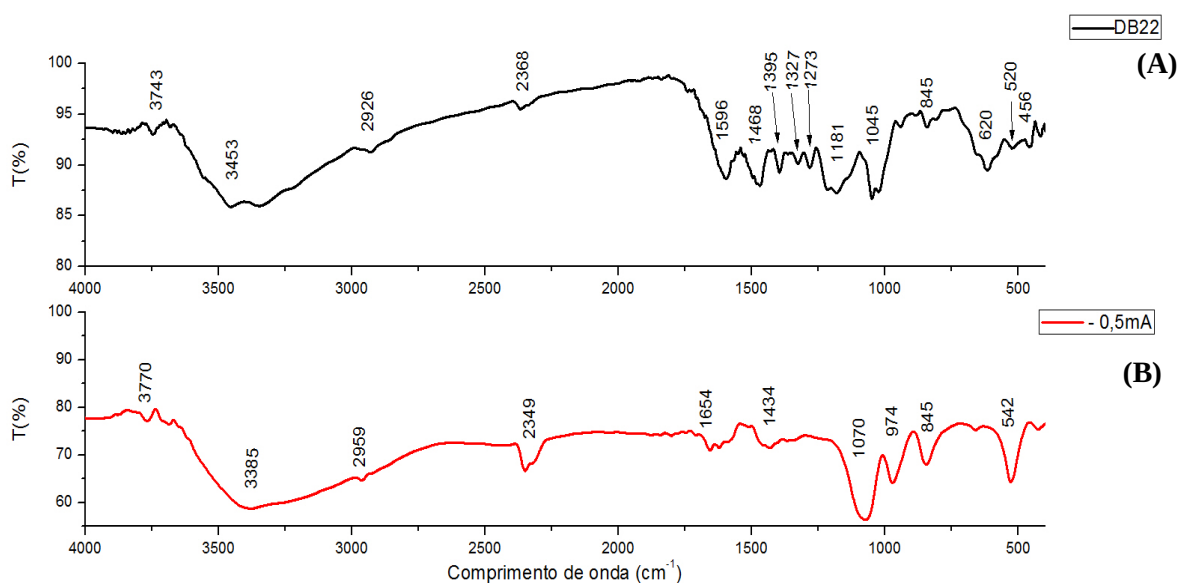
Com o intuito de confirmar a ocorrência de degradação da estrutura química do corante tetra-azo DB22, as amostras resultantes dos testes bioeletroquímicos (ba-bc) conduzidos em FII foram submetidas as análises de FTIR e MALDI-Tof, descritas no item 5.3.1 e 5.3.2.

### 5.3.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared*) é amplamente utilizada na caracterização de compostos orgânicos. Nos estudos de degradação do corante, esta ferramenta permite a determinação dos tipos de grupos funcionais presentes no corante azo antes e após a biodegradação por bactérias e, portanto, atua como uma valiosa ferramenta analítica (Saratale *et al.*, 2011).

Com o intuito de analisar a degradação do corante e a formação dos subprodutos, foi realizada a análise de FTIR do corante DB22 antes e após o processo de degradação (Figura 37). Os espectros obtidos após a degradação apresentaram exatamente o mesmo espectro FTIR, apenas o mais eficiente foi utilizado. Para os compostos orgânicos, é utilizada a região de comprimento de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (Silverstein, 2005).

**FIGURA 37** - Espectro FTIR do corante hidrolisado (A) e espectro do corante após a eletrólise a -0,5 mA (B)



Duas regiões principais compõem o espectro de IR, uma acima de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , onde as bandas podem ser atribuídas a grupos funcionais individuais e outra abaixo de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , onde as faixas caracterizam a molécula como um todo (Yuen *et al.*, 2005). Nessa região, abaixo de 1500  $\text{cm}^{-1}$  as bandas podem ser usadas como auxiliares na identificação e não prova conclusiva (Manfred, *et al.*, 1997).

A interpretação do espectro no infravermelho obtidos a partir da amostra DB22 foi feita através do perfil do espectro e presença de bandas características principais de grupos

funcionais como: N-H (banda larga de estiramento, 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ ), O-H (banda larga de estiramento, 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ ), ArC-H (banda fraca, 2959  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  (2349  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C aromáticos (1650-1450  $\text{cm}^{-1}$ ), ArC-N (1340  $\text{cm}^{-1}$ ), ArC-O (1200  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SO}_3^-$  (1200, 1000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ ) entre outras (Figura 33). A banda em 2349  $\text{cm}^{-1}$  é característica da absorção do  $\text{CO}_2$  presente na amostra.

O espectro FTIR acima mostra o corante antes e após a eletrólise com corrente constante de -0,5 mA. Após eletrólise podemos observar o aumento das bandas de absorção em 1070  $\text{cm}^{-1}$ , 974  $\text{cm}^{-1}$ , 845  $\text{cm}^{-1}$  e 542  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que ocorreu uma modificação na estrutura do corante DB22. As bandas de absorção na região entre 900 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são características de ligações C-O, C-N e C-H de compostos aromáticos. Na região entre 700 e 900  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligações N-H de aminas formadas após o processo de bioeletrólise.

### 5.3.2 Ionização e dessorção a laser assistida por matriz em espectrômetro de massas – MALDI – TOF

O MALDI (Matriz - Auxers Laser Desorption /Ionização) é uma técnica de ionização suave e o TOF (tempo de voo) é um detector que determina a massa de íons. As amostras são misturadas com uma matriz altamente absorvente e bombardeadas com um laser. A matriz estimula o processo de transformar a energia do laser em energia de excitação (Morris *et al.*, 2005). Após este processo, as moléculas de analito são pulverizadas e poupadas. A massa dos íons formados é determinada com base nos tempos que os íons particulares levam para a detecção, através do espectrômetro. As velocidades e intensidades dos íons obtidos dessa maneira (Morris *et al.*, 2005) são proporcionais à relação massa/carga ( $m/z$ ).

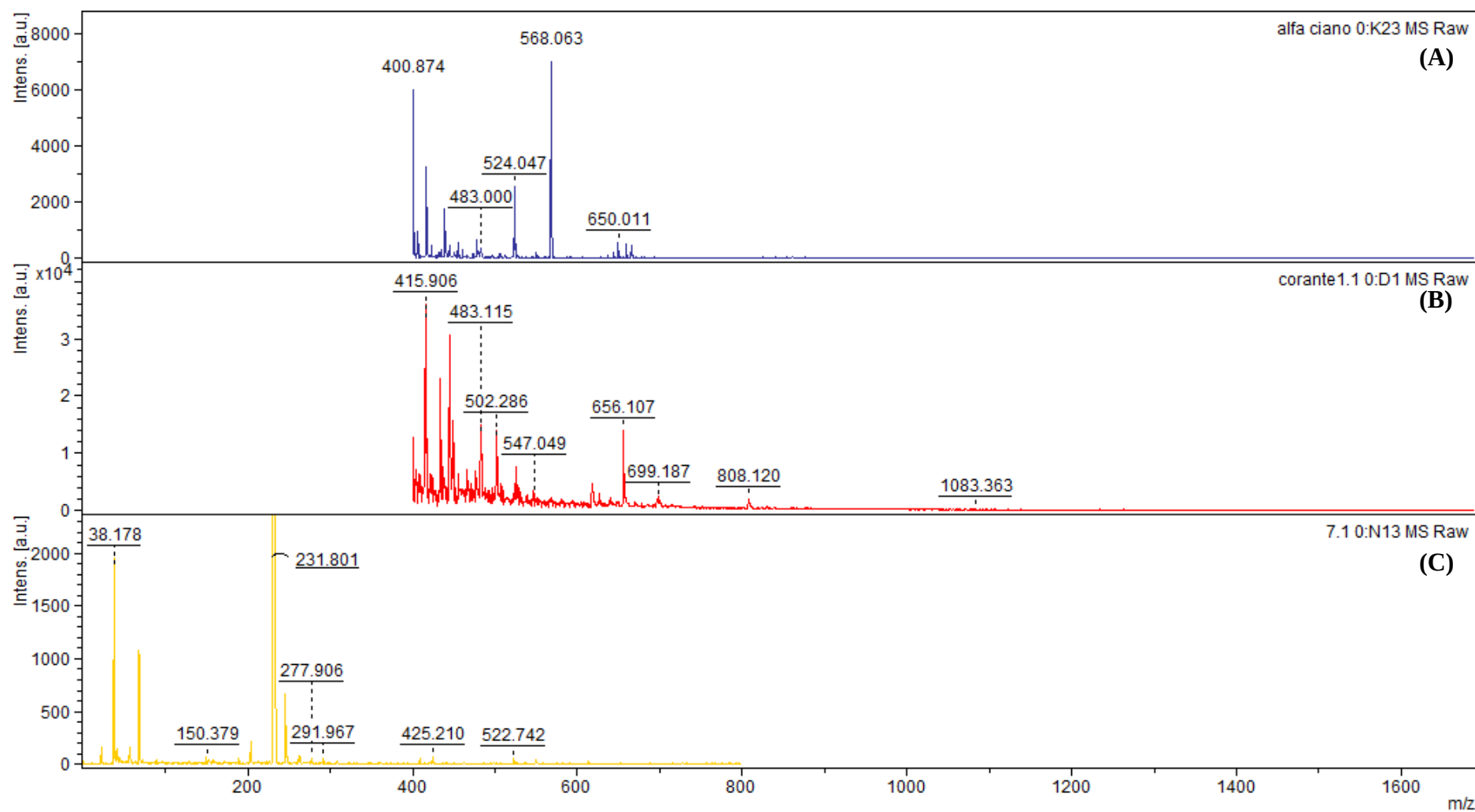
Estudos de MALDI-TOF foram utilizados para monitorar a formação de fragmentos e a massa do corante DB22 antes e depois da eletrólise. Espectro do corante registrado antes da eletrólise mostra um número de picos com valores de massa ( $m/z$ ) mais elevados devido à elevada massa molecular do corante (1083, 656, 483, 444, 415). O espectro do resíduo de corante (após a eletrólise) mostra picos com valores de massa ( $m/z$ ) bastante inferiores (261, 231, 203, 150, 38) ao espectro de massa do corante, que indica a degradação parcial do corante e formação de intermediários de massas molares inferiores (Figura 38). Os picos podem ser devido à presença de compostos aromáticos simples substituídos com grupos  $\text{NH}_2$  e OH (Silverstein, 2005; Pasch e Schrepp, 2003).

A amostra do corante DB22, hidrolisado antes da eletrólise, foi analisada com base em uma matriz (alfa-ciano) para uma melhor exatidão do espectro (Figura 38A e 38B), uma vez que a molécula do corante apresenta uma alta massa molecular. Para o espectro da amostra

DB22 após o processo bioeletroquímico com corrente de -0,5 mA (Figura 38C) não foi utilizada matriz, uma vez que os compósitos esperados eram de baixa massa molecular.

Se observa a ocorrência de importante degradação do corante DB22, quando se compara os espectros das Figuras 38B e 38C. Os picos correspondentes a molécula do corante foram quase que completamente removidos, enquanto novos picos foram formados. Os picos formados se concentram na faixa de  $m/z$  abaixo de 500 e indicam formação de compostos de baixa massa molecular.

**FIGURA 38** - Análise de MALDI-TOF. Matriz utilizada para amostra com corante DB22 (A), Corante DB22 hidrolisado (B), Amostra resultante do processo de eletrólise (C)





## 6 CONCLUSÃO

O efluente têxtil sintético foi melhor degradado quando o sistema foi operado no modo bioeletroquímico, com adição de microrganismos tanto no ânodo (bioânodo - ba), quanto no cátodo (biocátodo - bc). Nesse caso, as condições que resultaram em melhor desempenho global, em termos de eficiência de remoção dos poluentes alvo, menor carga aplicada e melhor velocidade de descoloração, ocorreram quando o potencial constante de -1,0V e a corrente de -0,5 mA foram aplicados individualmente. Para o primeiro caso (potencial constante de -1,0V) a eficiência de remoção do corante DB22 foi de 79%, enquanto que a de matéria orgânica, medida com DQO, foi de 84%. Os valores correspondentes para o segundo caso (corrente constante de -0,5 mA) foram 80% e 71%, respectivamente.

O desaparecimento dos picos de elevada massa molecular e o surgimento de picos apresentando valores de massa inferiores, registrados pelo espectro de MALDI-TOF, sugerem a degradação do corante e formação dos intermediários, indicando que a molécula maior do corante foi quebrada durante os processos.

A solução tampão fosfato 50 mM apresentou boa capacidade tamponante tanto para os potenciais -1,3 V e -1,0 V biótico e abiótico, como para as correntes constantes bióticas. Esse tamponamento favorece a ação dos microrganismos, uma vez que a variação de pH pode prejudicar o funcionamento das mesmas.

### 6.1 SUGESTÕES

Diante dos resultados e conclusões sugere-se:

- Testes com corante purificado, para fins analíticos, uma vez que corantes impuros apresentam vários interferentes.
- Otimização do processo com uso de mediadores redox, diferentes eletrodos dopados e não dopados, carbono marcado, recirculação; para posteriores análises comparativas.
- Uso de outras classes de corantes, com variação de concentração, configuração da célula eletroquímica, diferentes biomassas.
- Aplicação em escala piloto para observação de possíveis interferentes.

## REFERÊNCIAS

- ABIQUIM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. CORANTES E PIGMENTOS (2005). Disponível em: [http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_industria.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp). Acesso em 01 de fevereiro 2015.
- Alaton, I. A.; Balcioglu, I. A.; Bahnemann, D. W. (2002) Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, n. 5, p. 1143–1154.
- Albuquerque, M. G. E., Lopes, A. T., Serralheiro, M. L., Novais, J. M., & Pinheiro, H. M. (2005) Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 36, p. 790–799.
- Amaral, F. M.; Florencio, L.; Kato, M. T.; Santa-Cruz, P. A.; Gavazza, S. (2017). Hydraulic retention time influence on azo dye and sulfate removal during the sequential anaerobic-aerobic treatment of real textile wastewater. *Water Science and Technology*, v. 76, p. 3319-3327. DOI: 10.2166/wst.2017.378
- Amaral, F. M.; Gavazza, S.; M.T.; L.; Santos, S. M. (2015) Micro-aerating an UASB reactor to promote the complete removal of the azo dye Direct Black 22. In: 14th World Congress on Anaerobic Digestion, 2015, Viña del Mar. Proceedings of the 14th World Congress on Anaerobic Digestion, v. 1. p. 1-4.
- Amaral, F. M.; Kato, M. T.; Florêncio, L.; Gavazza, S. (2014) Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Bioresource Technology*, v. 163, p. 364–369.
- American Public Health Association (2012). *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington: APHA.
- Amorim, S. M. ; Kato, M.T. ; Florencio, L.; Gavazza, S. (2013). Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. *Clean* (Weinheim. Print), v. 41, p. n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/clen.201200070>
- Amorim, S. M.; Kato, M.T. ; Florencio, L. ; Gavazza, S. (2013) Influence of Redox Mediators and Electron Donors on the Anaerobic Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Textile Effluent. *Clean* (Weinheim. Print), v. 41, p. 928-933.
- Anastas, P. T.; Warner, J. C. (1998) *Green Chemistry. Theory and practice*, Oxford University, New York.
- Aquino Neto, S.; Forti, J. C.; Zucolotto, V.; Ciancaglini, P.; De Andrade, A. R. (2011) Development of nanostructured bioanodes containing dendrimers and dehydrogenases enzymes for application in ethanol biofuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* 26, 2922–2926.
- Araújo, C.K.C., Oliveira, G.R., Fernandes, N.S. et al. *Environ Sci Pollut Res* (2014) 21: 9777. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2918-4>.

Araújo, S. P. (2017) Tratamento biológico de efluente têxtil com alto teor de sulfato e de salinidade. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Arnold, R.G., DeChristina, T.J. and Hoffman, M.R. (1988) Reductive dissolution of Fe(III) oxides by *Pseudomonas* sp. 200. *Biotechnol. Bioengng.* 32, 1081–1096.

Arslan, I.; Balcioglu, I.A.; Tuhkanen, T. (1999). Advanced treatment of dye house effluents by Fe(II) and Mn(II)-catalyzed ozonation and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process. *Water Science & Technology*, 42 (1-2) 13-18.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT)  
<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> acesso em: 25/01/2018

Atkins, P.; Paula, J. (2008) Físico-Química, 8º, Rio de Janeiro Ed. LTC.

Baird, R.; Camona, L.; Jenkins, R.L. (1977) Behavior of benzidine and other aromatic amines in aerobic wastewater treatment. *J. Water Pollution Control Federation* 49, 1609 – 1615.

Bakhshian, S., Kariminia, H. R., & Roshandel, R. (2011) Bioelectricity generation enhancement in a dual chamber microbial fuel cell under cathodic enzyme catalyzed dye decolorization. *Bioresource Technology*, 102(12), 6761–6765.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.060>

Balapure, K., Jain, K., Bhatt, N., & Madamwar, D. (2016) Exploring bioremediation strategies to enhance the mineralization of textile industrial wastewater through sequential anaerobic-microaerophilic process. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 106, 97–105.  
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.008>

Banat, I. M.; Nigam, P.; Singh, D.; Marchant, R. (1996) Microbial Decolorization Of Textile-Dye- Containing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, v., 58, Issue 3, p. 217-227.

Banerjee, S., & Curtin, D. E. (2004) Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(8), 1211–1216. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.05.018>

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (2001) *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. Second edition. New York: John Wiley & Sons, INC.

Bechtold, T.; Burtscher, E. and Turcanu, A. (2001) Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multicathode eletrolyser. *J Chem Technol Biotechnol* 76:303–311.

Berk, R. S. & Canfield, J. H. (1964) Bioelectrochemical energy conversion. *Appl. Microbiol.* 12, 10–12.

Bond, D.R.; Holmes, D.E.; Tender, L.M.; Lovley, D.R. (2002) Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science* (New York, N.Y.), v. 295, n. 5554, p. 483–485.

Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. (1996) *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press, v.5, p. 236-244, 416-418.

Brillas, E.; Banos, M.A.; Garrido, J.A., (2003) Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta* 48, 1697–1705.

Brillas, E.; Calpe J.C.; Casado J., (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Res.* 34 2253–2262.

Brown, D.; Laboureur, P., (1983) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere* 12 (3), 405–414.

Cai, J.; Zheng, P.; Zhang, J.; Xie, Z.; Li, W.; & Sun, P. (2013) Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in Microbial Fuel Cell. *Bioresource technology*, v. 129, p. 224–8.

Canstein, H.V.; Ogawa, J.; Shimizu, S.; Lloyd, J.R. (2008) Secretion of flavins by *Shewanella species* and their role in extracellular electron transfer. *Appl Environ Microbiol*; 74: 615–23.

Cao, X.; Huang, X.; Liang, P.; Xiao, K.; Zhou, Y.; Zhang, X. (2009) A new method for water desalination using microbial desalination cells. *Environ Sci Technol*; 43:7148–52.

Cao, Y.; Hu, Y.; Sun, J.; & Hou, B. (2010) Explore various co-substrates for simultaneous electricity generation and Congo red degradation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, v. 79, n. 1, p. 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.12.001>

Carliell, C. M., Barclay, S. J., Naidoo, N., Buckley, C. A., Mulholland, D. A., & Senior, E. (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21(1), 61–69.

Carliell, C. M.; Barclay, S. J.; Shaw, C.; Wheatley, A. D.; & Buckley, C. A. (1998) The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive dye. *Environmental Technology*, v.19, p.1133 – 1137. <https://doi.org/10.1080/09593331908616772>

Carreira, M. F. (2006) *Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis.

Carvalho, J. R. S.; Amaral, F. M.; Delforno, T. P.; Kato, M. T.; Florencio, L.; Gavazza, S. (2017) Performance analysis and microbial ecology of microaerophilic reactor treating simulated textile effluent. In: *The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastesater Technologies*, Florianópolis. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastesater Technologies.

Carvalho, M. G. P.; Florencio, L. ; Kato, M. T. ; Gavazza, S. (2016) Evaluation of bench reactor UASB treating synthetic wastewater of industrial laundry jeans. In: *5th International*

Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering 2016 (5ISEBE), 2016, Buenos Aires. ISEBE ABSTRACTS 2016. Mexico D.F.: Cinvestav.

Ceron-Rivera, M.; Davila-Jimenez, M.M.; Elizalde-Gonzalez, M.P. (2004) Degradation of the textile dyes Basic Yellow 28 and Reactive Black 5 using diamond and metal alloys electrodes, *Chemosphere* 55, 1–10.

Chagas M. A. (2009) Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químicos e biológico. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE.

Chagas, E. P.; Durrant, L. R. (2001) Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 29, n. 8-9, p. 473–477.

Chan, Y.J.; Chong, M.F.; Law, C.L. and Hassell, D.G. (2009) A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.*, 155 (1/2): 1-18.

Chaudhuri, S. K.; Lovley, D. R. (2003) Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature biotechnology*, v. 21, n. 10, p. 1229–1232.

Chen, B. Y. (2002) Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: Toxicity and kinetics. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 3, p. 437–446.

Cheng, S., Xing, D., Call, D. F., & Logan, B. E. (2009). Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3953–3958. <https://doi.org/10.1021/es803531g>

Chenik, H.; Elhafdi, M.; Dassaa, A.; Essadki, A. and Azzi, M. (2013) "Removal of Real Textile Dyes by Electrocoagulation/Electroflotation in a Pilot External-Loop Airlift Reactor," *Journal of Water Resource and Protection*, Vol. 5 No. 10, pp. 1000-1006. doi: 10.4236/jwarp.2013.510104.

Choi, O., Kim, T., Woo, H.M., Um, Y., (2014) Electricity-driven metabolic shift through direct electron uptake by electroactive heterotroph *Clostridium pasteurianum*. *Sci. Rep.* 4, 6961.

Choi, O.; Sang, B.I. (2016) Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production. *Biotechnol. Biofuels* 9, 11.

Chollom, MN, Rathilal, S, Pillay, VL, & Alfa, Dorcas. (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*, 41(3), 398-405. <https://dx.doi.org/10.4314/wsa.v41i3.12>

Christie, R. (2001) *Colour Chemistry*. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry.

Chu Y.; Zhang, D.; Liu, L.; Qian, Y.; Li, L. (2013) Electrochemical degradation of m-cresol using porous carbon-nanotube-containing cathode and Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–IrO<sub>2</sub> anode: kinetics, by products and biodegradability, *J. Hazard. Mater.* 252, 306–312.

Chung, K.-T.; Cernigliab, C.E. (1992) Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research.*, Amsterdam, v.277, n.3, p.201-220.

Cohen, B. (1931) The bacterial culture as an electrical halfcell. *J. Bacteriol.* **21**, 18–19.

Correia, V.M.; Stephenson, T.; Judd, S. (1994) Characterization of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*, v.15, n.10, p.917-929.

Coughlin, M.F.; Kinkle, B.K.; Bishop, P.L. (2003) High performance degradation of azo dye acid orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains, *Water Research*, New York, v.37, n.11.

Crini, G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061–1085.

Cui, D. (2011) Decolorization of Azo Dyes in Dual-Chamber Bioelectrochemical Systems Seeding with Enriched Inoculum. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 01(S3). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.S3-001>

Dawkar, V. V.; Jadhav, U. U.; Jadhav, S. U. and Govindwar, S. P. (2008) Biodegradation of Disperse Textile Dye Brown 3REL by Newly Isolated *Bacillus* sp. VUS. *J. Appl. Microbiol.*, 105, 14.

Desloover, J., Arends, J.B., Hennebel, T., Rabaey, K. (2012) Operational and technical considerations for microbial electrosynthesis. *Biochem. Soc. Trans.* 40, 1233e1238.

Dirany, A.; Sirés, I.; Oturan, N.; Ozcan, A.; Oturan, M.A. (2012) Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics reaction pathways, and toxicity evolution, *Environ. Sci. Technol.* 46, 4074–4082.

Dong, X.; Zhou, J.; Liu, Y. (2003) Peptone-induced biodecolorization of Reactive Brilliant Blue (KN-R) by *Rhodocyclus gelatinosus* XL-1. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 1, p. 89–94.

Dopson, Mark & Ni, Gaofeng & Sleutels, Tom. (2015). Possibilities for extremophilic microorganisms in microbial electrochemical systems. *FEMS microbiology reviews*. 40. 10.1093/femsre/fuv044.

dos Santos A. B.; Traverse J.; Cervantes F.J.; van Lier J.B. (2005) 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.

Durán, N.; Morais, S.G.; Freire, R.S. (2000) Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*. v. 40, p. 369-373.

Eichlerova, I.; Homolka L.; Benada, O.; Kofroňova', O.; Hubálek, T. and Nerud, F. (2007) Decolorization of Orange G and Remazol Brilliant Blue R by the White Rot Fungus *Dichomitus Squalens*: Toxicological Evaluation and Morphological Study, *Chemosphere*, 69, 795.

El-Desoky, H.S.; Ghoneim, M.M.; Zidan, N.M. (2010) Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination* 264, 143–150.

EPA (1997) Profile of the textile industry. Environmental Protection Agency, Washington, USA.

EWA (2005) *Efficient use of water in the textile finishing industry*, Official Publication of the European Water Association (EWA), Brussels, Belgium.

Fan, L.; Zhou, Y.; Yang, W.; Chen, G.; Yang, F. (2008) Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes Pigments* 76:440–446.

Fernandes, A.; Morao, A.; Magrinho, M.; Lopes, A.; & Gonçalves, I. (2004) Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3), 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.008>

Fernando, E.; Keshavarz, T.; Kyazze, G. (2012) Enhanced bio-decolourisation of acid orange 7 by *Shewanella oneidensis* through co-metabolism in a microbial fuel cell. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 72, p. 1–9.

Ferraz Júnior, A. D. N.; Kato, M. T.; Florencio, L.; Gavazza, S. (2011) Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. *Water Science Technology*, 64, p. 1581–1589.

Ferraz, A.D.N. (2010) Tratamento de efluente têxtil por reatores sequenciais anaeróbio/aeróbio. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE.

Field, J. A.; Stams, A. J. A.; Kato, M.; Schraa, G. (1995) Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek*. v. 67, p. 47–77.

**6.1.1** Filippov, T.S.; Éberil, V.I.; Agapova, R.A.; Razygraeva, G.N. (1967) Behavior of graphite electrodes under the conditions of electrochemical production of sodium chlorate: effects of added sodium chromate and of electrolyte pH, *Zh. Prikl. Khim.* 40, 2488–2491. *J. Appl. Chem. USSR* 40, 2383–2386.

Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G. (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, v. 30, n. 7, p. 953–971.

Forgiarini, E. (2006) Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP), Dissertação de mestrado, UFSC, Santa Catarina, Brasil.

Fornero, J.J.; Rosenbaum, M.; Angenent, L.T. (2010) Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells. *Electroanalysis*;22:832–43.

Forrestal, C.; Xu, P.; Jenkins, P.E.; Ren, Z. (2012a) Microbial desalination cell with capacitive adsorption for ion migration control. *Bioresour Technol*;120:332–6.

Frijters, C.T.; Vos, R.H.; Scheffer, G.; Mulder, R. (2006) Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water research*, v. 40, n. 6, p. 1249–57.

Gavazza, S.; Guzman, J. J. L.; Angenent L. T. (2015). Electrolysis within anaerobic bioreactors stimulates breakdown of toxic products from azo dye treatment. *Biodegradation* (Dordrecht), v. 26, p. 151-160. <https://doi.org/10.1007/s10532-015-9723-8>

Gebel, G.; Aldebert, P.; & Pineri, M. (1993) Swelling Study of Perfluorsulphonated ionmer membranes. *Polymer*, 34(2), 333–339.

Gierke, T. D.; Munn, G. E.; & Wilson, F. C. (1981) The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small- Angle X-Ray Studies. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(11), 1687–1704. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191103>

Gil, G. C.; Chang, I. S.; Kim, B. H.; Kim, M.; Jang, J. K.; Park, H. S.; & Kim, H. J. (2003) Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(4), 327–334. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(02\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(02)00110-0)

Gorby, Y.A.; Yanina, S.; McLean, J.S.; Rosso, K.M.; Moyles, D.; Dohnalkova, A.; Beveridge, T.J.; Chang, I.S.; Kim, B.H.; Kim, K.S.; Culley, D.E.; Reed, S.B.; Romine, M.F.; Saffarini, D.A.; Hill, E.A.; Shi, L.; Elias, D.A.; Kennedy, D.W.; Pinchuk, G.; Watanabe, K.; Ishii, S.; Logan, B.; Nealson, K.H. and Fredrickson, J.K. (2006) Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103(30), 11358–11363.

Gou, M.Y. Qu, J. Zhou, F. Ma, and L. Tan, (2009) Azo Dye Decolorization by a New Fungal Isolate, *Penicillium* sp. QQ and Fungal-Bacterial Cocultures, *J. Hazard. Mater.*, 170, 314.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. (2000) Corantes têxteis. *Quimica Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78.

Hamelers, H. V. M.; Ter Heijne, A.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiasse, A. W.; Strik, D. P. B. T. B.; & Buisman, C. J. N. (2010) New applications and performance of bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(6), 1673–1685. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2357-1>

Hao, O. J.; Kim, H.; Chiang, P.-C. (2000) Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 4, p. 449–505.

Harnisch, F. et al. (2008) The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1740–1746.

Harnisch, F., Aulenta F.; Schröder, U. (2011) 6.49 - Microbial Fuel Cells and Bioelectrochemical Systems: Industrial and Environmental Biotechnologies Based on Extracellular Electron Transfer, In *Comprehensive Biotechnology* (Second Edition), edited by Murray Moo-Young, Academic Press, Burlington. Pages 643-659, ISBN 9780080885049.



Harris, D. c. (2007) *Análise Química Quantitativa*. (7 ed.). WH Freeman and Company.

Hou, B., Hu, Y., & Sun, J. (2012) Performance and microbial diversity of microbial fuel cells coupled with different cathode types during simultaneous azo dye decolorization and electricity generation. *Bioresource Technology*, 111, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.017>

Huang, J.X.; Sun, B.L.; Zhang, X.B. (2010) Electricity generation at high ionic strength in microbial fuel cell by a newly isolated *Shewanella marisflavi* EP1. *Appl Microbiol Biot* ;85:1141–9.

Iarc (2010) Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, França, p. 9-38. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99.pdf>>. Acesso em: 23/10/2017.

Işik, M.; Sponza, D. T. (2008) Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 64–72.

Isik, M.; Sponza, D.T., (2005) Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology* 96, 633–643.

Jardim, W. F. (2014) Medição E Interpretação De Valores Do Potencial Redox (Eh) Em Matrizes Ambientais. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 7, 1233-1235, 2014.

Jia, J.; Yang, J.; Liao, J.; Wang, W.; & Wang, Z. (1999) Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes. *Water Research*, 33(3), 881–884. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00277-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00277-2)

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

Karci, A. (2014) Degradation of chlorophenols and alkylphenolethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere*, v. 99, p. 1-18.

Kariyajjanavar, P.; Narayana, J.; & Arthoba Nayaka, Y. (2013) Electrochemical Degradation of C.I. Vat Brown 1 Dye on Carbon Electrode. *Advanced Chemistry Letters*, 1(March), 32–39. <https://doi.org/10.1166/acl.2013.1002>

Khan, R.; Bhawana, P.; Fulekar, M.H. (2013) Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 12 :75–97.

Koch, C., and Harnisch, F. (2016) Is there a specific ecological niche for electroactive microorganisms? *ChemElectroChem* 3: 1282–1295.

Koch, C.; Aulenta, F.; Schröder, U.; & Harnisch, F. (2016) Microbial Electrochemical Technologies: Industrial and Environmental Biotechnologies Based on Interactions of

Microorganisms with Electrodes. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, (January), 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09699-8>

Kong, F.; Wang, A.; Cheng, H.; & Liang, B. (2014) Accelerated decolorization of azo dye Congo red in a combined bioanode-biocathode bioelectrochemical system with modified electrodes deployment. *Bioresource Technology*, 151, 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.027>

Kong, F.; Wang, A.; Liang, B.; Liu, W.; & Cheng, H. (2013) Improved azo dye decolorization in a modified sleeve-type bioelectrochemical system. *Bioresource Technology*, 143, 669–673. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.050>

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 1, p. 1–14.

Kraft, A.; Stadelmann, M.; & Blaschke, M. (2003) Anodic oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103(3), 247–261. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.006>

Kramer, J.; Soukiazian, S.; Mahoney, S.; & Hicks-Garner, J. (2012) Microbial fuel cell biofilm characterization with thermogravimetric analysis on bare and polyethyleneimine surface modified carbon foam anodes. *Journal of Power Sources*, 210, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.022>.

Kudlich, M.; Bishop, P. L.; Knackmuss, H. J.; & Stolz, A. (1996) Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 46(5–6), 597–603. <https://doi.org/10.1007/s002530050867>

Kulkarni, M. and Thakur, P. (2014) Photocatalytic Degradation of Real Textile Industrial Effluent under UV Light Catalyzed by Metal Oxide Nanoparticles. *Nepal Journal of Science and Technology* Vol. 15, No.2, 105-110

Kumar, G.; Saratele, R. G.; Kadier, A., et al. (2017) A review on bio-electrochemical systems (BESs) for the syngas and value added biochemicals production, *Chemosphere*, Volume 177, Pages 84-92, ISSN 0045-6535 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.135>.

Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. (2002) Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Revista Química Nova*. v. 25, n. 1, p. 78-82.

Lepage, G.; Albernaz, F. O.; Perrier, G.; & Merlin, G. (2012) Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. *Bioresource Technology*, 124, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.067>

Li, F.; Sharma, Y.; Lei, Y.; Li, B.; & Zhou, Q. (2010) Microbial fuel cells: The effects of configurations, electrolyte solutions, and electrode materials on power generation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160(1), 168–181. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8516-5>

Liao, C. S.; Hung, C. H.; & Chao, S. L. (2013) Decolorization of azo dye Reactive Black B by *Bacillus cereus* strain HJ-1. *Chemosphere*, 90, 2109–2114.

Lima, M.L.M. (2014) Tratamento eletroquímico de azo corante Acid Red 27 em solução aquosa usando ânodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ . *Revista DAE* nº195 maio-agosto. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.120>

Liu, J.; Qiao, Y.; Guo, C. X.; Lim, S.; Song, H.; & Li, C. M. (2012) Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 114, 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.116>

Liu, L.; Li, F. B.; Feng, C. H.; & Li, X. Z. (2009) Microbial fuel cell with an azo-dye-feeding cathode. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(1), 175–183. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2147-9>

Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. (2008) One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic- Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1518–1525.

Logan B (2008) *Microbial Fuel Cells*. Wiley. Hoboken, NJ, EEUU. 200 pp.

Logan, B.E. (2009) Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nat Ver Microbiol*; 7:375–81.

Logan, B.E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schrorder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K., (2006) Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5181–5192.

Lourenço, N. D.; Novais, J. M.; & Pinheiro, H. M. (2006) Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. In *Biotechnology Letters* (Vol. 28, pp. 733–739). <https://doi.org/10.1007/s10529-006-9051-5>

Lourenço, N. D.; Novais, J. M.; Pinheiro, H. M. (2001) Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*, v. 89, n. 2-3, p. 163–174.

Lovley, D. R. (2006) Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2006.04.006>

Lovley, D. R. (2011) Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 12, p. 4896.

Luo, Y.; Zhang, R.; Liu, G.; Li, J.; Qin, B.; Li, M.; & Chen, S. (2011) Simultaneous degradation of refractory contaminants in both the anode and cathode chambers of the microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 102(4), 3827–3832. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.121>

Madigan, M.T.; Martinko, J.M. (2006) *Brock biology of microorganisms*, 11th ed. Pearson Prentice-Hall, Inc. 1022p. USA.

Mahanandia, P.; Vishwakarma, P.N.; Nanda, K.K.; Prasad, V.; Barai, K.; Mondal, A.K.; Sarangi, S.; Dey G.K.; Subramanyam, S.V. (2008) Synthesis of MWNTs by simple pyrolysis, *Solid State Communications*; Vol. 145, pp 143-148.

Manfred, H.; Meier, H. and Zeeh, B. (1997), *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, New York: George Thieme.

Marcelino, D.; Araujo, S.; Damianovic, M. H. R. Z. Florencio, L.; Kato, M. T. ; Gavazza, S. (2017) Micro-aerating the middle zone of a UASB reactor for complete removal of azo dye. In: The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Florianópolis. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies.

Marsili, E., Baron, D. B., Shikhare, I. D., Coursolle, D., Gralnick, J. A., & Bond, D. R. (2008). *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(10), 3968–3973. <https://doi.org/10.1073/pnas.0710525105>

Mauritz, K. A.; & Moore, R. B. (2004) State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535–4585. <https://doi.org/10.1021/cr0207123>

Mendez-Paz, D.; Omil, F.; Lema, J. M. (2005) Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Research*, v. 39, p. 771–778.

Mendez-Paz, D.; Omil, F.; Lema, J. M. (2005a) Anaerobic Treatment of Azo Dye Acid Orange 7 under Batch Condition. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 36, p. 264.

Menezes, O. F. ; Brito, R. ; Kato, M. T.; Florencio, L. ; Gavazza, S. (2017) Discoloration and detoxification of azo dye via anaerobic-microaerophilic sequencing batch reactors. In: The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Florianópolis. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 2017.

6.1.1.1 Migliorinia, F. L. et al. (2017) Influence of Supporting Electrolytes on RO 16 Dye Electrochemical Oxidation Using Boron Doped Diamond Electrodes. *Materials Research*; 20(3): 584-591 .<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0153>

Morris, M.; Schindehutte, M.; & Allen, J. (2005) The entrepreneur's business model: Toward a unified perspective. *Journal of Business Research*, 58: 726-35.

Mu, Y.; Rabaey, K.; Rozendal, R. A.; Yuan, Z.; & Keller, J. (2009) Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical systems. *Environmental Science and Technology*, 43(13), 5137–5143. <https://doi.org/10.1021/es900057f>

Nealson, K.H. and Saffarini, D. (1994) Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Ann. Rev. Microbiol.* 48(1), 311–343.

O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; & Delée, W. (1999) Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. John Wiley & Sons Ltd. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N)  
Ong, S. A., Toorisaka, E., Hirata, M., & Hano, T. (2005) Treatment of azo dye Orange II in a

sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. *Environmental Chemistry Letters*, 2(4), 203–207. <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0098-z>

Pacheco, M.J.; Morão, A.; Lopes, A.; Ciriaco, L.; Gonçalves, I. (2007) Degradation of phenols using boron doped diamond electrodes: a method for quantifying the extent of combustion. *Electroch. Acta*, **53**, 629-636.

**6.1.2** Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. (2013) Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013

Pajootan, E.; Arami, M.; & Mahmoodi, N. M. (2012) Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.014>.

Pandey, A.; Singh, P.; Iyengar, L. (2007) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes.pdf. v. 59, p. 73–84.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2001) Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, *Water Res.* 35:3987–3992.

Pant, D.; Singh, A.; Van Bogaert, G.; Irving Olsen, S.; Singh Nigam, P.; Diels, L.; & Vanbroekhoven, K. (2012) Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *RSC Adv.*, 2(4), 1248–1263. <https://doi.org/10.1039/C1RA00839K>

Parsa, J. B.; Rezaei, M.; & Soleymani, A. R. (2009). Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 997–1003. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.134>

Parsa, J.B.; Golmirzaei, M.; & Abbasi, M. (2014) *Jornal de Química Industrial e de Engenharia* Degradação de corante azo c. EU . Acid Red 18 em solução aquosa por processo de eletrólise de ozônio. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , 20 (2), 689-694. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.034>

Pasch, H. e Schrepp, W. (2003) MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. Springer Laboratory. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-662-05046-0. DOI 10.1007/978-3-662-05046-0. ISSN 0945-6074. 1 ed.

Pearce, C. I.; Lloyd, J. R.; Guthrie, J. T. (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dyes and Pigments*, v. 58, n. 3, p. 179–196.

Pelczar, M.; Reid, R. & Chan, E.C.S., 1997. Microbiologia: Conceitos e Aplicações. – Volume I. Edta. Makron Books do Brasil. 2ª edição.

Penteado, E. D.; Fernandez-Marchante, C. M.; Zaiat, M.; Gonzalez, E. R. & Rodrigo, M. A. (2016) Influence of carbon electrode material on energy recovery from winery wastewater using a dual-chamber microbial fuel cell, *Environmental Technology*, 38:11, 1333-1341, DOI: 10.1080/09593330.2016.1226961

Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, v. 61, n. 2, p. 121–139.

7 Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U. S., & Baltes, W. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human and Experimental Toxicology*, 18(9), 552–559. <https://doi.org/10.1191/096032799678845061>

8

9 Potter, M. C., Sc. D., M. A. (1911) Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proc. R. Soc. Lond. B* 1911 84 260-276; DOI: 10.1098/rspb.1911.0073.

10

Rabaey, K. and Rozendal, R.A. (2010a) Microbial electrosynthesis - revisiting the electrical route for microbial production. *Nature*. 8: 706-716. Doi:10.1038/nrmicro2422.

Rabaey, K.; Ossieur, W.; Verhaege, M.; & Verstraete, W. (2005) Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science and Technology*, 52(1–2), 515–523.

Rabaey, K.; Rodriguez, J.; Blackall, L.L.; Keller, J.; Gross, P.; Batstone, D.; et al. (2007) Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities. *ISME J*;1:9–18.

Rabaey, K.; Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*, v. 23, n. 6, p. 291–298.

Razo-Flores, E.; Luijten, M.; Donlon, B.; Lettinga, G.; Field, J. (1997) Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. *Water Science and Technology*, Vol. 36, No 6-7, p.65-72.

Reguera, G.; McCarthy, K.D.; Mehta, T.; Nicoll, J.S.; Tuominen, M.T. and Lovley, D.R. (2005) Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature* 435(7045), 1098.

Rismayani, S.; Fukushima, M.; Ichikawa, H.; & Tatsumi, K. (2004) Decolorization of orange II by catalytic oxidation using iron (III) phthalocyanine-tetrasulfonic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.006>

Rozendal, R. A.; Hubertus V. M. Hamelers, & Cees J. N. Buisman. (2006) Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5206–5211. <https://doi.org/10.1021/ES060387R>

Rozendal, R. A.; Leone, E.; Keller, J.; & Rabaey, K. (2009) Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochemistry Communications*, 11(9), 1752–1755. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.008>

Saab, A. P.; Garzon, F. H.; & Zawodzinski, T. A. (2003) The Effects of Processing Conditions and Chemical Composition on Electronic and Ionic Resistivities of Fuel Cell Electrode Composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), A214. <https://doi.org/10.1149/1.1537753>

Sanin, L. B. B. (1997) A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*, p.13-34.

Santos, E.O. (2006) Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE.

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

Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S. and Govindwar, S. P. (2009c) Ecofriendly Decolorization and Degradation of Reactive Green 19A Using *Micrococcus glutamicus* NCIM-2168,” *Bioresour. Technol.*, 110, 3897

Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Kalyani, D. C.; Chang, J. S. and Govindwar, S. P. (2009b) Enhanced Decolorization and Biodegradation of Textile Azo Dye Scarlet R by Using Developed Microbial Consortium-GR,” *Bioresour. Technol.*, 100, 2493.

Saravanan, M. S. S. S.; Babu, P. K.; Sivaprasad, K. and Jagannatham, M. (2010) Technoeconomics of carbon nanotubes produced by open air arc discharge method,” *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 2, no. 5, pp. 100–108.

Sarayu, K.; Sandhya, S. (2012) Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater–A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 167, n. 3, p. 645–661.

Savin, II.; Butnaru, R. (2008) Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environ Eng Manage J*;7:859–64.

Schaetzle, O.; Barrière, F.; & Schröder, U. (2009) An improved microbial fuel cell with laccase as the oxygen reduction catalyst. *Energy Environ. Sci.*, 2(1), 96–99. <https://doi.org/10.1039/B815331K>

Schröder, U. (2007) Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 9(21), 2619–2629. <https://doi.org/10.1039/b703627m>

Schröder, U.; Harnisch, F.; & Angenent, L. T. (2015) Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification. *Energy Environ. Sci.*, 8(2), 513–519. <https://doi.org/10.1039/C4EE03359K>

SEBRAE Pernambuco - Revista Direçãoparsi, ano 39, n 1, 2013.

Sen, S.; Demirer, G. N. (2003) Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water research*, v. 37, n. 8, p. 1868–78.

Shen, J.; Feng, C.; Zhang, Y.; Jia, F.; Sun, X.; Li, J., ... Mu, Y. (2012) Bioelectrochemical system for recalcitrant p-nitrophenol removal. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 516–519. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.065>

Shreve, R. N.; Brink, J. A. J. (1980) *Indústrias de processos químicos*. 4.P Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 652, 654–655, 660 p.

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

Silva, D. C.; Silva, G. F. (2006) Métodos Eletroanalíticos: Voltametria Cíclica. Monografia de Pós-Graduação em Química – UFMG, Belo Horizonte.

Silverstein, R.M.; Webster, F. X.; Kiemle D. J. (2005) Spectrometric identification of organic compounds. 7ed. John Wiley & Sons, Universidade da Califórnia, ISBN 0471393622, 9780471393627

Skoog, D. A.; West, D. M.; Crouch, S. R.; Holler, F. J. (2010) Fundamentos de química analítica. Mexico: Cengage Learning. ISBN 9789706863690 9706863699.

Slade, S.; Campbell, S. A.; Ralph, T. R.; Walsh, F. C. (2002) Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1556-A1564.

Slokar, Y.M.; Le Marechal, A.M. (1998) Methods of decoloration of textile wastewater. *Dyes and Pigments*; 37:335–56.

Solanki, K.; Subramanian, S.; Basu, S. (2013) Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 564–571.

Speers, A.M.; Young, J.M.; Reguer, G. (2014) Fermentation of glycerol into ethanol in a microbial electrolysis cell driven by a customized consortium. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6350e6358.

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

Steenkenrichter, I and Kermer ,W.D. (1992) Decolorizing textile effluents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 108:182-186.

Stolz, A. (2001) Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.56, p.69-80.

Strik, D.P.B.T.B.; Timmers, R.A.; Helder, M.; Steinbusch, K.J.J.; Hamelers, H.V.M.; Buisman, C.J.N. (2011) Microbial solar cells: applying photosynthetic and electrochemically active organisms. *Trends Biotechnol*; 29:41–9.

Sun, J.; Hu, Y. you, Bi, Z.; & Cao, Y. qing. (2009) Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100(13), 3185–3192. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.002>

Tartakovsky, B.; Manuel, M. F.; Guiot, S. R. (2003) Trichloroethylene Degradation in a Coupled Anaerobic/Aerobic Reactor Oxygenated Using Hydrogen Peroxide. *other*, v. 37, n. 24, p. 5823–5828.



Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. (2005) Eletroquímica. 2. ed. São Paulo: Editora Da Universidade de São Paulo. 220 p.

Tunussi, J.L.; Sobrinho, P.A. (2002) Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio. In: XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental da AIDIS. (2002) Anais... Cancun: México.

Twardokus, R. G. (2004) Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

Van Der Zee, F. P. (2002) Anaerobic azo dye reduction. Environmental Technology. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

Van Der Zee, F. P.; Bisschops, I. A. E.; Lettinga, G.; & Field, J. A. (2003) Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environmental Science and Technology*, 37(2), 402–408. <https://doi.org/10.1021/es025885o>

Van Der Zee, F. P.; Bouwman, R. H. M.; Strik, D. P. B. T. B.; Lettinga, G.; & Field, J. A. (2001) Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive Azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 75(6), 691–701. <https://doi.org/10.1002/bit.10073>

Van der Zee, F.P.; Villaverde, S. (2005) Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes – a short review of bioreactor studies. *Water Research* 39, 1425–1440.

Van Eerten-Jansen, M.C.A.A.; Jansen, N.C.; Plugge, C.M.; Wilde, V.; Buisman, C.J.N.; Heijne, A. (2015) Analysis of the mechanisms of bioelectrochemical methane production by mixed cultures. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 963e970.

van Hees, W. (1965) A bacterial methane fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 112(3), 258–262.

Vandevivere, P. C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, n. 4, p. 289–302.

Verstraete, W.; Rabaey, K. (2006) Critical review microbial fuel cells. *Methodol. Technol.* 40, 5181e5192.

Vlyssides, A. G.; Loizidou, M.; Karlis, P. K.; Zorpas, A. A.; & Papaioannou, D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 70(1–2), 41–52. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00130-2)

Walker, R. (1970) The metabolism of azo compounds: A review of the literature. *Food Cosmet. Toxicol.*, 8, 659–676.

Wang, X. L.; Wu, C.; Zhang, J. Q.; Chi, Q. L.; Tian, S. S. (2011) Acclimation stage on the performance of microbial fuel cells subjected to variation in COD, temperature, and electron acceptor. *Advanced Materials Research*, v. 183–185, p. 2346 – 2350.

Wang, Y. Z.; Wang, A. J.; Liu, W. Z.; & Sun, Q. (2013) Enhanced azo dye removal through anode biofilm acclimation to toxicity in single-chamber biocatalyzed electrolysis system. *Bioresource Technology*, 142, 688–692. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.007>

Wang, Y. zhao, Wang, A. jie, Zhou, A. juan, Liu, W. zong, Huang, L. ping, Xu, M. ying, & Tao, H. chun. (2014) Electrode as sole electrons donor for enhancing decolorization of azo dye by an isolated *Pseudomonas* sp. WYZ-2. *Bioresource Technology*, 152, 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.001>

Weber, E. J.; Adams, R. L. (1995) Chemical- and sediment mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 1163–1170.

Weber, E.; Wolfe, N.L. (1987) Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6, 911-920.

Wiesmann, U.; Choi, I. S.; Dombrowski, E.-M. (2007) Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. *Generations Journal Of The American Society On Aging*, v. 6, n. 4, p. 400.

Wrana, N.; Sparling, R.; Cicek, N.; & Levin, D. B. (2010) Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *Journal of Cleaner Production*, 18(SUPPL. 1). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.018>

Wuhrmann, K & Mechsner, Kl & Kappeler, Th. (1980). Investigation on Rate Determining Factors in the Microbial Reduction of Azo Dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 9. 325-338. 10.1007/BF00508109.

Yang, J. (1987) *Analysis of Dye*, Chemical Industry Press, Beijing, 156–163.

Yuen, C.W.M.; Ku, S.K.A.; Choi, P.S.R.; Kan, C.W.; Tsang, S.Y. (2005) Determining functional groups of commercially available ink-jet printing reactive dyes using infrared spectroscopy. *Res J Text Appar* 9(2):26–38

Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. (2001) O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, São Paulo, v.29, n.174, p.61-64.

Zhang, Y.; & Angelidaki, I. (2014) Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges. *Water Research*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.031>

Zhang, Y.; Sun, J.; Hu, Y.; Li, S.; & Xu, Q. (2012) Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 16935–16942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.064>

Zhang,T.; Cui,C.; Chen,S.; Ai,X.; Yang,H.; Shen,P.,et al.(2006) A novel mediator less microbial fuel cell based on direct biocatalysis of *Escherichiacoli*. *Chem.Commun*. 21, 2257–2259.doi:10.1039/b600876c

Zollinger, H. (1987) *Colour Chemistry – Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments* VCH Publishers, New York. pp. 92-100.