



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

RHAYSSA DE BRITO SILVA

**COMPORTAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO E
AMINAS AROMÁTICAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES REDOX**

Recife

2018

RHAYSSA DE BRITO SILVA

**COMPORTAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO E
AMINAS AROMÁTICAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES REDOX**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

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

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Anne Edwards.

Recife

2018

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

S586c Silva, Rhayssa de Brito.
Comportamento cinético da degradação de corantes azo e aminas aromáticas
sob diferentes condições redox / Rhayssa de Brito Silva. - 2018.
82 f. ils., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessôa.
Coorientadora: Profa. Dra. Elizabeth Anne Edwards.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Efluente têxtil. 3. Corante azo. 4. Aceptor de
elétrons. 5. Cinética de remoção. 6. Anilina. I. Pessôa, Sália Gavazza dos
Santos. (Orientadora). II. Edwards, Elizabeth Anne. (Coorientadora). III.
Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-360



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

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**COMPORTAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO E
AMINAS AROMÁTICAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES REDOX**

defendida por

Rhayssa de Brito Silva

Considera a candidata APROVADA

Recife, 13 de agosto de 2018

Orientadora - Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE
Coorientadora - Prof.^a Dr.^a Elizabeth Anne Edwards – UT

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Sávia Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE
(orientadora)

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

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

AGRADECIMENTOS

Antes e acima de tudo, a Deus e Nossa Senhora.

Aos meus pais, que abdicaram de uma vida inteira de sonhos, para que os meus fossem possíveis. Por serem exemplo de força e responsabilidade, pelas noites em que ficaram fora trabalhando para garantir que esse trabalho fosse realizado da forma mais confortável possível. Meu mais sincero obrigado, eu não seria nada sem vocês.

À minha querida irmã Giovanna, pela companhia durante todos os finais de semana estudando juntas, por tanta abdicção e companhia nas idas e vindas à Universidade. Por ter sempre com quem contar.

À Prof^a Dr^a. Lourdinha Florêncio, por ser a primeira incentivadora de tudo isso, por ter aberto as portas do LSA para mim e plantar a semente do saneamento e da ciência. Jamais esquecerei tanto apoio, inclusive em todas as reuniões no ITEP. Espero um dia poder retribuir.

À Prof^a Dr^a Sávia Gavazza, que é o maior e melhor exemplo de profissional que já conheci. Um ser humano excepcional, em quem procuro me espelhar sempre. Obrigada pelos ensinamentos, acolhimento, paciência, por enxergar o que nós temos de melhor e nos fazer crescer. Serei eternamente grata. Obrigada pelo exemplo de mulher forte que és!

À Prof^a Dr^a Elizabeth, pela co-orientação. Thank you so much!

Aos companheiros indispensáveis a realização desse trabalho. Laís, pela concepção e correção de tantos textos e apresentações em inglês. Matheus, pelo trabalho conjunto na bancada. E a meu companheiro dessa longa jornada Roberto, que divide comigo até hoje todos os projetos, conhecimentos e almoços. Obrigada por ser tão solidário.

A Rafael, que segurou minha mão em momentos tão difíceis, que abraçou quando precisei e, compreendeu todas as minhas ausências, obrigada por ser você.

A todos os meus amigos do LSA, do grupo têxtil e, principalmente, a todos os Esgotados, que aliviaram a rotina exaustiva da bancada e enxugaram todas as lágrimas que derramei nessa jornada. Ainda bem que a gente tem a gente.

À Julliana Melo, pela correção de toda formatação e revisão do texto desse documento, obrigada pelo tempo dedicado a isso. Você é um presente.

À toda equipe do LSA, principalmente à Danúbia e Johnnies, por tanta dedicação e paciência com a pobre engenheira civil que não sabia nada de cromatografia e, vocês ensinaram e fizeram tanto, obrigada por não desistirem.

Aos órgãos de fomento desse trabalho, FACEPE, CNPq e ITEP.

RESUMO

Para vencer a barreira da difícil degradabilidade dos resíduos gerados por indústrias têxteis, tratamentos biológicos com mais de uma etapa vêm se demonstrando eficiente e vantajoso do ponto de vista econômico. Para completa mineralização dos corantes azo, uma primeira etapa anaeróbia promove a quebra da ligação azo, formando aminas aromáticas, geralmente seguida de mineralização na presença de oxigênio. Aplicar oxigênio de forma direta é a rota mais imediata da degradação das aminas aromáticas, entretanto algumas aminas podem ser degradadas também em condições anóxicas específicas. Neste trabalho, o tratamento do efluente têxtil foi aplicado em dois experimentos, ambos em batelada única. O experimento A consistiu em analisar a degradação de corantes azo, *Reactive Orange 4* (RO4 - monoazo), *Reactive Black 5* (RB5 - diazo), *Direct Blue 71* (DB71 - triazo) e *Direct Black 22* (DB22 - tetra-azo) em condições anaeróbias, utilizando melaço como fonte de carbono, em frascos reacionais de 250 ml. A eficiência de remoção do corante nas primeiras 28h experimentais foram de 80, 39, 92 e 67% para mono, di e tetra-azo, respectivamente, enquanto a remoção da matéria orgânica foi cerca de 97%, independentemente da quantidade de ligações azo. Os dados cinéticos indicam que não houve correlação direta entre a remoção do corante e o número de ligações. Por outro lado, a menor eficiência de degradação dos corantes di e tetra-azo esteve relacionada à simetria de cada molécula e à presença de grupos ligantes, como a triazina e grupos sulfônicos. Para a degradação das aminas formadas na degradação desses corantes foram fornecidos nitrato, sulfato e oxigênio como aceptores de elétrons, mas apenas o oxigênio funcionou comoceptor para essa degradação. O experimento B consistiu em avaliar a degradação de anilina e ácido sulfanílico em condições abiótica (M1), anaeróbia (M2) e anóxicas, nesta última utilizando sulfato (M3) e nitrato (M4) como aceptores de elétrons, em frascos reacionais de 100 ml. Degradação de anilina foi detectada após 70 dias, em todas as condições testadas, porém com velocidade de degradação diferentes, com exceção do controle abiótico. Uma segunda adição de anilina foi realizada e novamente em M2, M3 e M4, com nova ocorrência de degradação, sem fase-lag. O consumo de nitrato e sulfato não apresentou relação direta com a degradação das aminas. O ácido sulfanílico não sofreu degradação em nenhum dos reatores, fato que deve estar relacionado ao grupo sulfônico, que torna a molécula menos permeável na membrana celular e mais difícil de ser degradada.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Corante azo. Aceptor de elétrons. Cinética de remoção.

Anilina.

ABSTRACT

Biological treatments with more than one stage are proven an economic and efficient solution to degrade the waste generated by textile industries. Two stages are required for complete mineralization of these compounds: the first is anaerobic and the second happens in the presence of oxygen. It is known that the most common pathway of the aromatic amines degradation occurs under aerobic conditions; however, some amines are degraded anoxically. In the present study, the textile wastewater treatment was performed in two experiments. In the experiment A, four dyes: *Reactive Orange 4* (mono-azo), *Reactive Black 5* (di-azo), *Direct Blue 71* (tri-azo) and *Direct Black 22* (polyazo) were degraded under anaerobic conditions using molasses as carbon source. The second stage of this experiment was divided in anoxic phase in the presence of nitrate and sulfate as electron acceptors, and aerobic phase in the presence of atmospheric oxygen to degrade the by-products of the dye degradation. The dye removal efficiencies in the first 28 hours of the experiment were 80, 39, 92 e 67% for mono, di, tri and tetra-azo, respectively, and the corresponding COD removal efficiencies were 97%, for all. According to the kinetic analysis, it is not possible to relate these two parameters directly. On the other hand, the low efficiency of dyes RB5 and DB22 removal due to the symmetry of the molecule and depending on the type of groups that were bonded to the molecule, for example triazine and sulfonic groups. The aromatic amines formed were degraded exclusively under aerobic conditions; sulfate and nitrate were not effective as electron acceptors for this degradation. In the experiment B, the degradation of the two amines aniline and sulfanilic acid was evaluated under the following conditions: abiotic (M1), anaerobic (M2), anoxic using sulfate (M3) and nitrate (M4) as electron acceptor. It was observed that the aniline in all biological microcosm was degraded with phase-lag of 70 days, but in different rates. Aniline was added again in M2, M3 and M4, and degradation was observed, this time with no phase-lag. The nitrate and sulfate consumption did not have direct correlation with aniline degradation because these compounds were consumed before the degradation occurred. The degradation of sulfanilic acid is not detected in any of the conditions, this behavior can be associated with the presence of sulfonic group that difficult the permeability of this molecule.

Keywords: Textile effluent. Azo dye. Electron acceptor. Kinetic. Aniline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mapa do estado de Pernambuco, com destaque para os municípios que compõem o APL de confecções.....	18
Figura 2 -	Etapas indicativas dos primeiros estágios da biodegradação da anilina, até a formação do catecol, em condições aeróbias por <i>Acinetobacter</i> sp. YAA.....	24
Figura 3 -	Rota de degradação da anilina via <i>Desulfobacterium anilini</i>	26
Figura 4 -	Esquema de processos associados anaeróbio-aeróbio para degradação de corante e aminas aromáticas, respectivamente.....	27
Figura 5 -	Esquema ilustrativo de um frasco reacional de boro silicato com detalhe para o septo.....	30
Figura 6 -	Fotografia dos reatores utilizados no experimento A.....	31
Figura 7 -	Estrutura química do corante Reactive Orange 4.....	33
Figura 8 -	Estrutura química do corante Reactive Black 5.....	33
Figura 9 -	Estrutura química do corante Direct Blue 71.....	33
Figura 10-	Estrutura química do corante Direct Black 22.....	33
Figura 11-	Frascos reacionais na fase 4 com destaque para agulha e filtro.....	35
Figura 12-	Desenho esquemático da triplicata dos microcosmos: M1, abiótico - sem lodo, M2, anaeróbio, M3, anóxico com sulfato como aceptor de elétrons, M4, anóxico com nitrato como aceptor de elétrons.....	38
Figura 13-	Foto do plástico semelhante a “glove-bag” com atmosfera preenchida de N ₂ /CO ₂ e cilindro e bomba à vácuo que auxiliavam na troca gasosa de dentro da bag.....	39
Figura 14-	Foto da disposição dos microcosmos dentro da “glove-bag”.....	39

Figura 15-	Possíveis aminas sub-produtos da degradação do corante DB22, com destaque para anilina e ácido sulfanílico.....	41
Figura 16-	Absorbância média dos corantes e concentração de glicose (○) ao longo das primeiras 28 h de operação, para os sistemas contendo os corantes: (a) RO4 (□), (b) RB5 (□), (c) DB71 (□) e (d) DB22 (□).....	46
Figura 17-	Molécula do corante monoazo Reactive Orange 4, com destaque para o grupamento triazina.	50
Figura 18-	Estruturas do corante RB5 diazo (à esquerda) e DB22 tetra-azo (à direita) com eixo de simetria da molécula.....	53
Figura 19-	Varreduras espectrofotométricas UV-Vis para amostras do início do experimento (—) e final da fase anaeróbia (-----) para os experimentos com os corantes: (a) RO4 (■), (b) RB5 (■), (c) DB71 (■), (d) DB22 (■).....	54
Figura 20-	Concentração de sulfato (à esquerda) e nitrato (à direita) para (a e b) RO4 (●), (c e d) RB5(●), (e e f) DB71(●) e (g e h) DB22 (●). A concentração de nitrito está associada aos gráficos de nitrato (à direita) (×) ao longo do tempo de operação em dias.....	56
Figura 21-	Varreduras espectrofotométricas UV-Vis para final da fase anóxica (—) e aeróbia (-----) para o experimento com os corantes (a) RO4 (■), (b) RB5 (■), (c) DB71 (■), (d) DB22 (■)	59
Figura 22-	Esquema da clivagem redutiva do DB71 proposto por Santos e Corso (2014), com destaque para a amina mais resistente a degradação aeróbia 2-7-diamino-3-hidróxinaftaleno-1-sulfonato	61
Figura 23-	Absorbância das triplicatas 1(●), 2 (●), 3(●) para cada corante RO4 (a), RB5 (b), DB71 (c), DB22 (d) nos comprimentos de onda 489, 580, 586 e 476 nm, respectivamente, ao longo das fases operacionais	63
Figura 24-	Concentração da anilina em cada microcosmo que representa uma condição experimental: M1, abiótico (Δ), M2, controle anaeróbio (□), M3, anóxico com nitrato (◇), M4, anóxico com sulfato (×), ao longo do tempo de operação. A área com hachura indica nova adição de anilina...	65
Figura 25-	Concentração média da anilina (×) e do sulfato (●) para os microcosmos M3 (anóxico com sulfato)	69
Figura 26-	Concentração média da anilina (◇), do nitrato (●) para os microcosmos M4	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Processos da etapa do beneficiamento da indústria têxtil.....	19
Tabela 2 -	Parâmetros para lançamento de efluente têxtil	20
Tabela 3 -	Classificação dos corantes de acordo com a fixação ao substrato	21
Tabela 4 -	Tabela com as condições operacionais em cada fase	31
Tabela 5 -	Composição do meio basal usado no experimento B	40
Tabela 6 -	Concentração dos compostos alvos e aceptores de elétrons dentro dos microcosmos	42
Tabela 7 -	Compostos e técnicas utilizados no experimento B	42
Tabela 8 -	Parâmetros de ajustes cinéticos para degradação dos diferentes corantes e matéria orgânica	49
Tabela 9 -	Ajuste cinético para a degradação de anilina nos microcosmos M2, M3, M4 para a primeira e segunda adição de anilina	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AGV	Ácido graxo volátil
APHA	American Public Health Association
APL	Arranjo Produtivo Local
AR	Abundância Relativa
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
DB22	Direct Black 22
DB71	Direct Blue 71
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Ion Chromatography
IEMI	Inteligência de Mercado
LAS	Sulfonato de alquilbenzeno linear
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
M1	Microcosmo abiótico
M2	Microcosmo anaeróbico
M3	Microcosmo anóxico com sulfato como aceptor
M4	Microcosmo anóxico com nitrato como aceptor
M5	Microcosmo anóxico com nitrato (aceptor)e melaço (como indutor de sinergia)
OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Polyvinyl chloride
RB5	Reactive Black 5
RO4	Reactive Orange 4
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SECEX	Secretaria de Comércio Exterior
SM	Standard Method

SSVSólidos suspensos voláteis

UASB Upflow anaerobic sludge blanket

UFPE Universidade Federal de Pernambuco

UV Ultra-violeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos.....	16
1.1.1	Geral	16
1.1.2	Específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	A indústria têxtil	17
2.2	Efluente têxtil	18
2.3	Legislação	19
2.4	Corantes.....	20
2.5	Aminas aromáticas	22
2.6	Aceptores de elétrons alternativos	23
2.6.1	Sulfato.....	24
2.6.2	Nitrato	26
2.7	Tratamentos de efluente têxtil	27
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	Experimento A – Degradação de corantes e sub-produtos.....	30
3.1.1	Configuração do experimento.....	30
3.1.2	Lodo do inóculo	32
3.1.3	Composição efluente têxtil sintético	32
3.1.4	Análises e monitoramento	36
3.1.5	Análise cinética.....	36
3.2	Experimento B – Degradação de anilina e ácido sulfanílico.....	37
3.2.1	Configuração do experimento.....	38
3.2.2	Lodo do inóculo	40
3.2.3	Composição do meio basal	40
3.2.4	Análises e monitoramento	42
3.3	Fluxograma resumo dos experimentos A e B.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Resultados experimento A	45
4.1.1	Eficiência de remoção dos corantes e matéria orgânica	45

4.1.2	Análise cinética.....	48
4.1.3	Formação de aminas aromáticas	52
4.1.4	Aceptores de elétrons – sulfato e nitrato.....	54
4.1.5	Oxigênio e degradação das aminas aromáticas	57
4.1.6	Comportamento dos corantes em todas as fases operacionais.....	61
4.2	Resultados experimento B.....	64
4.2.1	Degradação da anilina e do ácido sulfanílico	64
4.2.2	Comportamento iônico e da fonte externa de carbono	67
4.2.2.1.	Sulfato.....	67
4.2.2.2.	Nitrato	69
5.	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

O Brasil tem a quarta maior indústria de confecção do mundo e a quinta maior têxtil, possuindo 32 mil empresas. Após um período de crise econômica no país a indústria têxtil começou a apresentar sinais de melhoras a partir de 2017. Além do aumento de 5% na produção, o setor aumentou a geração de empregos para 3,5 mil postos de trabalho, totalizando 1,48 milhão de pessoas empregadas no setor (ABIT, 2018).

No país, o Estado de Pernambuco se destaca pelo Arranjo Produtivo Local de Confecções (APLCPE), no agreste. As cidades que compõem o APL têm sua economia baseada em indústrias têxteis locais, nem sempre formalizadas, que empregam grande parte da população e promovem o desenvolvimento econômico local.

O aumento populacional no APLCPE ocasionado pela migração por oferta de emprego pode ser observado pelos dados demográficos entre os anos de 2000 e 2010, principalmente nas cidades de Toritama e Santa Cruz do Capibaribe que apresentaram incremento populacional de 63 e 48%, respectivamente. Tal fato evidencia a relação entre a evolução desse arranjo industrial e o aumento demográfico no local (SEBRAE, 2013).

No APLCPE a maior parte das atividades está associada ao processamento do “jeans”, que engloba várias etapas com elevado consumo de água e geração de resíduos. O consumo mensal de água de uma lavanderia de médio porte varia de 50.000 a 300.000 L/mês, sendo o destino final do efluente gerado os rios Capibaribe e Ipojuca (FERRAZ *et al.*, 2011).

A descarga de efluentes industriais, além de um problema estético, também pode limitar a fotossíntese em plantas aquáticas, alterando a autodepuração dos corpos d’água devido à estabilidade química e fotolítica do corante azo, o que os tornam altamente recalcitrantes em ambientes naturais (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

A composição do efluente têxtil é complexa, rica em sais inorgânicos, com elevada carga orgânica, além de alto teor de corantes que pode gerar problemas nas estações de tratamento de esgoto por serem de difícil degradação.

Atualmente, existem várias alternativas para o tratamento dos efluentes têxteis. Os processos físico-químicos são os mais utilizados, destacando-se a coagulação, floculação, oxidação e adsorção. Esse tipo de tratamento remove eficientemente matéria orgânica e cor, entretanto gera resíduos tóxicos e altos custos de implementação, operação e manutenção (SPONZA e ISIK, 2004).

O tratamento biológico surge como alternativa devido à viabilidade econômica e à possibilidade de remoção simultânea de cor e matéria orgânica. O processo de degradação ocorre em dois estágios. No primeiro, ocorre a clivagem redutiva das ligações azo ($N=N$) do corante, em condições anaeróbias. O efluente resultante é então isento de cor, mas potencialmente perigoso, devido aos subprodutos formados – aminas aromáticas. No segundo momento, a toxicidade pode ser removida em condições aeróbias (PANDEY *et al.*, 2007).

É importante destacar a complexidade dos subprodutos gerados a partir da degradação dos corantes. As aminas aromáticas são resultantes não somente desse tipo de efluente, mas também estão presentes nos resíduos gerados por indústrias farmacêuticas, de borracha, de explosivos e petroleiras. Existem vários trabalhos que comprovam o potencial cancerígeno desses compostos (PIOLATTO *et al.* 1991; BAAN *et al.* 2008; PIRA *et al.*, 2010) e, medidas eficazes vêm sendo estudadas para poupar a contaminação de mananciais e solos que costumam receber os efluentes com essas características (EDWARDS E GBRIĆ-GALIĆ, 1992; PEREIRA *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2013)

Até o presente momento o grupo de pesquisa associado ao Laboratório de Saneamento Ambiental-UFPE realizou diferentes trabalhos utilizando efluente têxtil real (FERRAZ *et al.*, 2011, AMARAL *et al.*, 2014, 2017; ARAÚJO, 2017), bem como efluente têxtil sintético (AMORIM *et al.*, 2011; CARVALHO, 2016; DA SILVA, 2016; MARCELINO, 2017; MENEZES, 2017) avaliando como diferentes configurações de reatores e suprimentos nutricionais influenciam no comportamento de constituintes como cor, sulfato, matéria orgânica e composição da comunidade microbiana responsável pela degradação.

Para dar continuidade aos trabalhos realizados, este trabalho tem o intuito de entender melhor a degradação de corantes azo comumente utilizados em lavanderias do APL, comparando a quantidade de ligações azo com a velocidade de degradação de cada corante. Além disso, a mineralização dos sub-produtos formados foi avaliada por meio da adição de aceptores de elétrons alternativos (nitrato e sulfato) à comumente utilizada adição de oxigênio, nas fases micro-aeradas dos trabalhos supracitados. O elevado custo energético e a possível auto-oxidação dos compostos aromáticos (JONSTRUP *et al.*, 2011) se apresentam como desvantagem ao uso do oxigênio comoceptor de elétrons, enquanto o sulfato pode ser um aditivo presente no efluente têxtil (VAN DER ZEE *et al.*, 2003) e, o nitrato é poluente comumente encontrado em sedimentos aquáticos, lagos estratificados e solos contaminados por compostos aromáticos (WU *et al.*, 2007; VAZQUEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2008).

1.1 Objetivos

Os objetivos foram setorizados em geral e específicos, de acordo com a especificidade.

1.1.1 Geral

Analisar o comportamento cinético da transformação anaeróbia dos corantes *Reactive Orange 4* (monoazo), *Reactive Black 5* (diazo), *Direct Blue 71* (triazó) e *Direct Black 22* (tetra-azo), bem como degradação das aminas aromáticas utilizando diferentes aceptores de elétrons.

1.1.2 Específicos

- a) Avaliar a transformação anaeróbia de corantes com diferentes quantidades de ligações azo utilizando melaço como doador de elétrons, além de acompanhar o acúmulo de aminas aromáticas;
- b) Avaliar a transformação das aminas aromáticas, resultantes dos corantes mono, di, tri e tetra-azo, utilizando nitrato, sulfato e oxigênio como aceptores de elétrons; e
- c) Avaliar a conversão de representantes simples das aminas aromáticas, como a anilina, e em condições anaeróbias, de redução de nitrato e de redução de sulfato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mercado têxtil internacional movimenta mais de US\$200 bilhões por ano e emprega milhares de pessoas em todo o seu processo produtivo. Os principais produtores têxteis do mundo e os responsáveis pela produção de quase 70% de têxteis são encontrados no continente asiático. A China se destaca como sendo responsável por 50% e 47% da produção mundial têxtil e de vestuário, respectivamente (IEMI, 2017).

2.1 A indústria têxtil

O Brasil tem seu papel no cenário internacional de quinto maior produtor têxtil do mundo e possui o quarto maior parque produtivo de confecções, sendo o único país da América do Sul com posição de destaque no segmento têxtil no mundo. Além disso, alcança desde a produção das fibras que compõem os tecidos, como plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadores, confecções e varejo. O Brasil tem a única cadeia têxtil completa do Ocidente (ABIT, 2017).

O segmento têxtil nacional se mantém como o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos e é o segundo maior gerador do primeiro emprego (ABIT, 2017). Pernambuco se insere nesse contexto com os municípios de Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Caruaru, Cupira, Riacho das Almas, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Taquaritinga do Norte, Toritama e Vertentes formando o Polo de Confecções do Agreste de Pernambuco (APL), com localização ilustrada na Figura 1.

Figura 1 -Mapa do estado de Pernambuco, com destaque para os municípios que compõem o APL de confecções.



Fonte: Adaptado de SEBRAE (2013).

O APL de confecção de Pernambuco é segundo maior produtor têxtil e de confecção das regiões Norte e Nordeste e o oitavo principal produtor do Brasil. Como apresenta condições climáticas adversas para a produção agrícola e pecuária, a confecção de roupas surgiu como uma alternativa de ocupação e renda na região árida do agreste pernambucano, em destaque para a produção do jeans. (SEBRAE, 2013).

2.2 Efluente têxtil

Os processos empregados nas etapas da produção têxtil podem variar dependendo da tecnologia empregada e do porte da indústria. Dentre as etapas envolvidas nesta produção estão a fiação, a tecelagem, o beneficiamento, a estampagem, o corte e a confecção (CPRH, 2001). O beneficiamento é a atividade predominante no polo do agreste pernambucano e a que se destaca por apresentar maior consumo de água e produção de passivos ambientais. A Tabela 1 apresenta uma descrição resumida de cada etapa.

Tabela 1 - Processos da etapa do beneficiamento da indústria têxtil.

Processo	Função	Resíduos gerados
Engomagem	Tornar a fibra mais trabalhável	-
Desengomagem	Remover os agentes da engomagem, pode ser feito por enzimas, hidrólise ácida ou por oxidação (com o alvejamento)	Alta carga orgânica advinda do amido utilizado na engomagem
Limpeza e desengorduramento	Remover as impurezas, como ceras, gorduras e surfactantes da fibra natural	Alta concentração de agentes químicos agressivos (NaOH, LAS, oxidantes residuais) e impurezas das fibras.
Branqueamento	Remover a cor indesejada das fibras	Alta concentração de agentes químicos agressivos
Marcerização	Melhorar o brilho e favorecer a fixação do corante	Alta concentração de hidróxido de sódio e sais
Tingimento	Coloração das fibras	Alta concentração de corantes, produtos auxiliares e sais, principalmente cloreto de sódio
Lavagem	Remover o excesso dos produtos dos processos anteriores	Alta concentração de corantes e produtos auxiliares (detergentes, sabão, neutralizantes).
Finalização	Preparar os tecidos para venda	-

Fonte: Adaptado de CPRH (2001) e Dos Santos, Cervantes e Van Lier (2007).

A grande quantidade de produtos químicos utilizados e não fixados no processo de tingimento torna o efluente gerado complexo e de difícil decomposição (KARCI, 2014). Esse efluente é caracterizado por alta coloração, salinidade e em alguns casos por níveis elevados de sulfato, utilizado como aditivo nos banhos de corantes ou formado pela oxidação/redução de compostos que contêm enxofre em sua composição (VAN DER ZEE *et al.* 2003).

Variações para os diversos parâmetros como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), pH, cor, sulfato e salinidade são comumente reportadas (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Estudos realizados nas lavanderias do APL de Confecções do Agreste de Pernambuco indicam valores médios de DQO variáveis: de 200 a 1200 mg O₂.L⁻¹ por ARAÚJO (2017), 1100 mg O₂.L⁻¹ por AMARAL *et al.* (2014), 763 mg O₂.L⁻¹ por FERRAZ *et al.* (2011), 1135 mg O₂.L⁻¹ por SANTOS (2006); e 482 mg O₂.L⁻¹ por CHAGAS (2009). A variação é justificada na maioria das vezes pelo período produtivo anual, nas datas comemorativas características das regiões são relatados pelos autores como os com ocorrência das maiores cargas de matéria orgânica.

2.3 Legislação

Os resíduos gerados no processo de fabricação têxtil devem atender as exigências dos órgãos ambientais competentes. Para esse setor, no estado de Pernambuco, além das resoluções nº 20/1986, nº 357/2005 e nº 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH) fixa parâmetros de qualidade do efluente final.

As recomendações de valores (ou eficiência) para atendimento dos principais parâmetros após o tratamento de efluentes têxteis são indicadas na Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros para lançamento de efluente têxtil.

Parâmetro	Valor	Referência
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	200 mg O ₂ L ⁻¹ ou 80% de eficiência de remoção	CPRH (2003)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	93% de eficiência de remoção	CPRH (2003)

Fonte: Elaborada pela autora

O parâmetro cor não é restringido no lançamento, mas há um limite máximo a ser mantido no corpo receptor, o que varia conforme a classe do rio, para às águas doces o limite exigido é de 75 mg Pt /L (CONAMA, 2005).

A CPRH também determina que os efluentes líquidos, além de obedecerem a estes critérios, não deverão conferir, ao corpo receptor, características em descordo com os padrões de qualidade da água adequados aos diversos usos da água (CPRH, 2001). Ou seja, dependendo do corpo receptor, as exigências podem ser adaptadas para manter a qualidade do manancial.

2.4 Corantes

Corantes são compostos orgânicos que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz. Eles possuem estrutura complexa com destaque para os anéis aromáticos que se combinam de forma variada entre si e com os outros grupos, conferindo características particulares ao corante (SHREVE E BRINK, 1980).

Dentre esses grupos químicos, pode-se destacar os cromóforos, que possuem sistemas de elétrons deslocalizados, com ligações duplas conjugadas, como os grupamentos azo ($-N=N-$), carbonila ($-CO-$), metino ($-CH=$), nitro ($-NO_2$), e grupos quinoides. Outro grupo

é denominado auxocromos, esses são doadores ou removedores de elétrons causando ou intensificando a cor do cromóforo através da alteração da energia global do sistema de elétrons.

Dentre estes, destacam-se a amina ($-\text{NH}_2$), a carboxila ($-\text{COOH}$), ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e a hidroxila ($-\text{OH}$). O grupo sulfonato, por sua vez, confere alta solubilidade do corante na água. Os auxocromos podem pertencer às classes de corantes: reativo, ácido, básico, direto, mordaz, disperso, cuba, aniônicos, sulfurosos e etc. (VANDEVIVERE *et al.*, 1998; SARAYU; SANDHYA, 2012).

Na indústria têxtil a maioria dos corantes são sintéticos e apresentam também grupos responsáveis pela fixação do corante à fibra (SARAYU; SANDHYA, 2012). O cromóforo do tipo azo é o mais comum, que compreende entre 60 e 70% dentre os usados (DOS SANTOS, *et al.*, 2004; VAN DER ZEE *et al.*, 2003) e é assim classificado de acordo com sua estrutura química.

Os corantes também podem ser classificados de acordo com o grau de fixação às fibras, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos corantes de acordo com a fixação ao substrato.

Classificação	Característica	Poluição associada
Ácidos	Possui grupos sulfônicos, solúveis em água, ligação por troca iônica.	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Reativos	Possui grupos eletrofílicos, formam ligações covalentes com a fibra e são solúveis em água.	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumante.
Diretos	Compostos solúveis em água capaz de tingir fibra de celulose através de interação de Van der Waals.	Cor, sal, corante não fixado, fixadores; agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes.
Dispersos	São poucos solúveis em água e aplicados em celulose por processos de suspensão.	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (1999) e Bastian e Rocco (2009).

Durante o processo de tingimento nem todo o corante adicionado consegue ser aderido às fibras. Como por exemplo os corantes do tipo azo, nos quais cerca de 50% do que é adicionado no processo produtivo segue para os corpos d'água através do efluente industrial despejado (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007; SUDHA *et al.*, 2014). Sob essa

perspectiva, a problemática ambiental do efluente da indústria têxtil, no tocante aos principais contaminantes, será detalhada nos próximos tópicos.

2.5 Aminas aromáticas

Aminas aromáticas são derivadas de hidrocarbonetos aromáticos contendo grupamento amina ($-NH_2$), ou átomos de nitrogênio ($-N$) em sua estrutura. Podem ser classificadas como monocíclicas, policíclicas ou heterocíclicas e são largamente utilizadas em processos de indústrias têxteis, de cigarro, combustíveis, farmacêuticas, de polímeros e explosivos (STELLMAN, 1998; DEBRUIN; JOSEPHY, 2002).

No âmbito das indústrias têxteis, esses compostos são comumente gerados no processo de biodegradação anaeróbia dos corantes azo como sub-produto resultante da clivagem redutiva das ligações azo presentes nas moléculas do corante (BANAT *et al.*, 1996; CHAGAS; DURRANT, 2001; ONG *et al.*, 2005).

Algumas dessas substâncias são conhecidas pelo potencial carcinogênico e/ou mutagênico em seres humanos (KUDLICH *et al.*, 1996; ZANONI & CARNEIRO, 2001). Inclusive, Pira *et al.* (2010) relataram que trabalhadores expostos a aminas aromáticas apresentaram um maior risco a desenvolver câncer de bexiga 30 anos após a exposição.

Apesar da elevada complexidade e toxicidade dessas substâncias, hoje já existem variados estudos relatando a degradação dessas aminas em condições aeróbias (BROWN; LABOUREUR, 1983; PINHEIRO *et al.*, 2004; VAN DER ZEE; VILLAVARDE, 2005). Essas aminas atuam como fonte de carbono e energia para as bactérias enquanto, o oxigênio, comoceptor de elétrons, como revisado por Arora (2015). Entretanto, algumas aminas específicas são mais resistentes a essa primeira condição, especialmente as que possuem grupo sulfônico como radical, diminuindo a permeabilidade desses compostos na membrana e dificultando a degradação intracelular (RAZO-FLORES *et al.*, 1996; TAN; FIELD, 2005).

Além do custo energético da utilização do oxigênio dissolvido, outra desvantagem do tratamento aeróbio, principalmente em relação aos sub-produtos dos corantes, é que algumas dessas aminas podem sofrer auto-oxidação quando expostas a oxigênio, formando outros compostos (TAN *et al.*, 1999; BARSING *et al.*, 2011; JONSTRUP *et al.*, 2011) e conferindo coloração ao efluente tratado.

Sabe-se que alguns ecossistemas se caracterizam pela ausência de oxigênio, como sedimentos aquáticos, lagos estratificados e alguns horizontes de solos. Uma alternativa

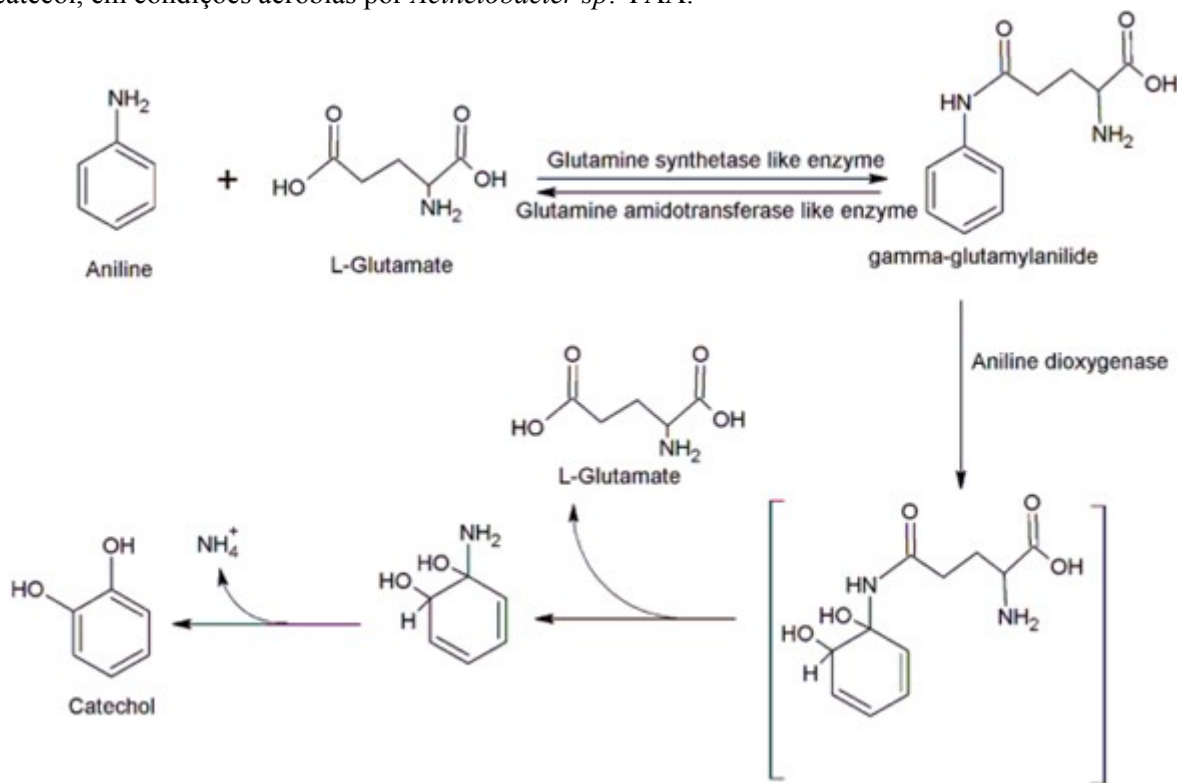
encontrada é utilizar outros aceptores de elétrons como nitrato, sulfato, magnésio e carbonatos para participar do processo de degradação (HYUNG-YELI *et al.*, 2000; WU *et al.*, 2007; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2008). Para entender melhor o funcionamento desse tipo de degradação, representantes simples das aminas aromáticas como anilina e ácido sulfanílico foram utilizadas em alguns estudos (O'NEILL *et al.*, 2000; PEREIRA *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2018).

2.6 Aceptores de elétrons alternativos

Considerando a degradabilidade das aminas aromáticas sob condições aeróbias alguns mecanismos de mineralização de aminas aromáticas monocíclicas foram revisados por Arora (2015). De acordo com essa revisão existem diversas rotas aeróbias em que a amina aromática pode ser degradada, entretanto grande parte das bactérias converte esses compostos inicialmente a catecol que seguirá por rotas determinadas pela *orto*-clivagem ou *meta*-clivagem, até a possível mineralização.

Uma das conversões iniciais da anilina a catecol aerobiamente foi proposta por Takeo *et al.* 2013 (Figura 2) e acontece em várias etapas intermediadas por três enzimas, a glutamina sintetase, glutamina amidotransferase e anilina desoxigenase.

Figura 2-Etapas indicativas dos primeiros estágios da biodegradação da anilina, até a formação do catecol, em condições aeróbias por *Acinetobacter sp.* YAA.



Fonte: TAKEO *et al.* 2013.

Como previamente mencionado, o fornecimento de oxigênio para degradação desses compostos pode acarretar em auto-oxidação, sendo assim, diferentes substâncias podem ser utilizadas como aceptores de elétrons na degradação das aminas no lugar do oxigênio. Nos itens 2.6.1 e 2.6.2 foram elencados os aceptores utilizados como alternativa ao oxigênio nesse trabalho e possíveis rotas de degradação das aminas na presença deles.

2.6.1 Sulfato

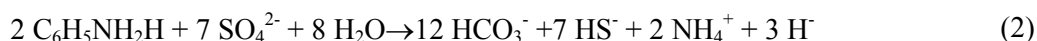
O íon sulfato pode tornar-se oceptor primário de elétrons em águas e sedimentos em que há falta de oxigênio, através da sua reação com a matéria orgânica. Por esse motivo o odor de H_2S é comumente encontrado em ambientes permanentemente molhados (LOWER, 1996). No ciclo bioquímico do enxofre, o sulfato, é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (RBS), em ambiente anaeróbio (Equação 1). Este, por sua vez, pode sofrer oxidação aerobiamente, por ação de bactérias quimiolitotróficas, ou anaerobiamente por

bactérias fototróficas, sendo convertido a enxofre elementar ou retornar a sulfato, fechando o ciclo (MADIGAN *et al.*, 2016).



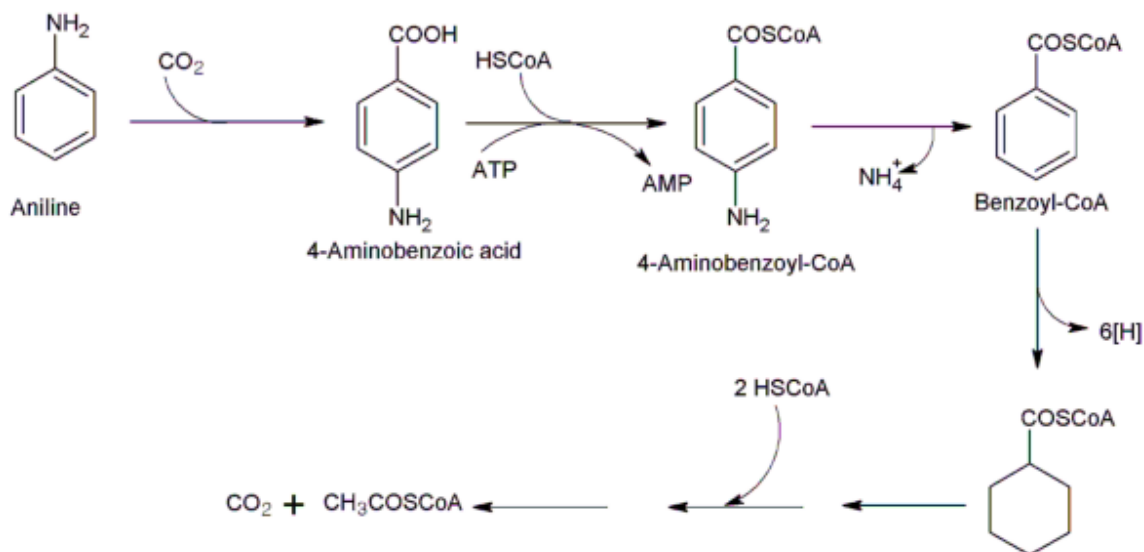
O termo bactérias redutoras de sulfato (BRS) é generalizado para microrganismos dos domínios *Archaea* e *Bacteria*, pois ambos podem utilizar o sulfato comoceptor final de elétrons na degradação da matéria orgânica, produzindo sulfeto. Em geral, a redução do sulfato nos ambientes anóxicos é limitada pela disponibilidade do íon no meio e presença de doadores de elétrons (MADIGAN *et al.*, 2016).

Existe uma variedade de estudos sobre a competição entre o sulfato e os corantes como aceptores de elétrons, pois ambos se assemelham termodinamicamente quanto a faixa de potencial redox (entre -100 e -500 mV) (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007), mas há pouco esclarecimento sobre rotas metabólicas das aminas aromáticas utilizando sulfato comoceptor final de elétrons. Apesar disso, Schenell, Bak e Pfenning (1989) relataram redução de sulfato a sulfeto utilizando anilina (amina aromática) como fonte de carbono/doador de elétrons e conseguiram isolar pela primeira vez o micro-organismo que participou desse processo, *Desulfobacterium anilini*. Esses autores obtiveram valores de degradação de anilina e consumo de sulfato que obedecem a proporção estequiométrica da equação 2.



Um estudo posterior de Schenell e Schink (1991) mostrou os primeiros estágios da rota de degradação da anilina conduzida por *Desulfobacterium anilini* (Figura 3). Os autores propuseram que a degradação da anilina ocorre dentro da célula e se inicia com a carboxilação da anilina a 4-aminobenzoato e posterior ativação a 4-aminobenzoil-CoA, seguido da posterior retirada do grupamento amina e segue a rota de degradação do benzoato.

Figura 3-Rota de degradação da anilina via *Desulfobacterium anilini*.

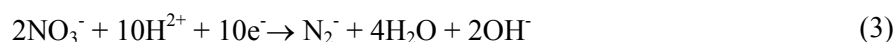


Fonte: SCHENELL; SCHINK, 1991.

2.6.2 Nitrato

A desnitrificação é a conversão de nitrato a formas mais reduzidas como NO , N_2O e N_2 . Esse processo ocorre mais comumente por ação de bactérias anaeróbias facultativas heterótrofas que utilizam matéria orgânica como fonte de carbono e energia. As rotas bioquímicas são as mesmas envolvidas na respiração aeróbia, com a mudança do aceptor final de elétrons de oxigênio para nitrato (ROS, 1995).

A redução do nitrato a nitrito e posteriormente a nitrogênio gasoso, como indicada na Equação (3), acontece em condições anóxicas, em concentrações muito baixas ou na ausência de oxigênio dissolvido (OD) (FERNÁNDEZ *et al.*, 2005). O nitrato funciona como aceptor de elétrons e a matéria orgânica como doadora.



Concentrações de OD acima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ podem inibir a desnitrificação, pois quando há oferta de oxigênio as bactérias o utilizam como aceptor no lugar do nitrato (RITTMANN E LANGELAND, 1985).

Metcalf e Eddy (2003) relatam o gênero de alguns dos micro-organismos envolvidos nesse processo, são eles: *Archrobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Proteus* e *Pseudomonas*.

Nem todos os micro-organismos desnitrificantes participam de toda a rota metabólica, desde de nitrato até N_2 . Por participarem da conversão de apenas um dos composto iônicos para apenas um dos compostos gasosos, são conhecidos como desnitrificantes parciais. Além disso, as bactérias redutoras de nitrato (BRN) são conhecidas por reduzir o nitrato somente até nitrito (BOTHE *et al.*, 2000).

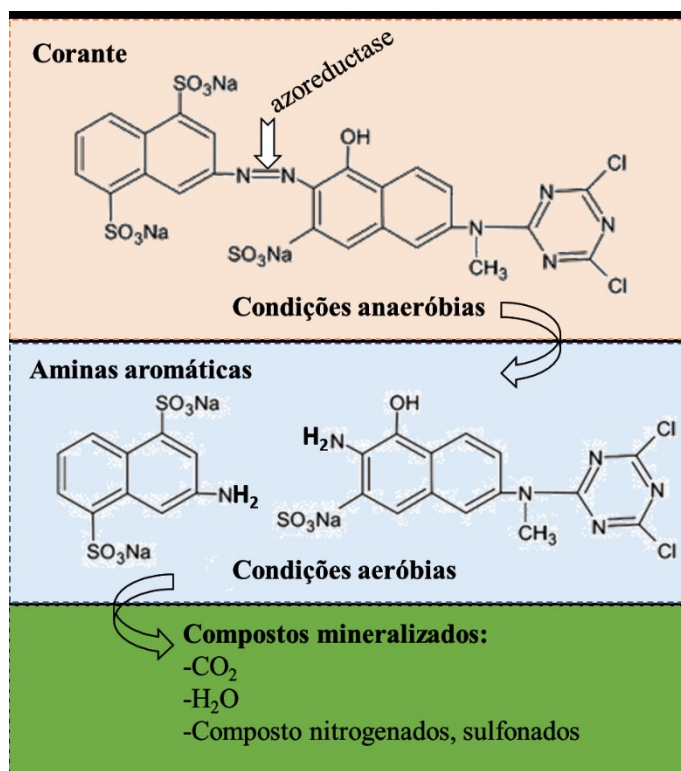
Para a redução do nitrato, as aminas aromáticas podem ser utilizadas como fonte de carbono/doador de elétrons e apesar da resistência desses compostos a degradação em condições anóxicas, Kahng *et al.* (2000) isolaram *Delftia sp.*, micro-organismo capaz de degradar anilina aeróbia e anaerobiamente, e observaram em condições anaeróbias formação de *p*-aminobenzoato como o primeiro intermediário da degradação da anilina, enquanto em condições aeróbias o catecol era formado. Os autores sugeriram que a mineralização da anilina via redução de nitrato a partir do *p*-aminobenzoato possa ocorrer da mesma forma indicada pela redução de sulfato, descrito no item 2.6.1.

2.7 Tratamentos de efluente têxtil

Dentre as alternativas viáveis economicamente e disponíveis para o tratamento do efluente têxtil, os sistemas biológicos são reconhecidos por sua capacidade de remover cor, matéria orgânica e mineralizar compostos. A eficiência dos processos biológicos está intrinsecamente ligada às interações existentes entre as diversas espécies de microrganismos com diferentes capacidades de degradação e a manutenção de uma biomassa adaptada com elevada atividade.

Para a descoloração do corante e degradação das aminas formadas é necessário combinar processos, como uma forma de minimizar as desvantagens dos processos unitários, visto que o tratamento requer uma fase anaeróbia e outra na presença de oxigênio, como ilustrado na Figura 4. Em condições anaeróbias somente ocorre a clivagem da ligação azo do corante e sua possível degradação, já o oxigênio funciona como aceptor de elétrons na mineralização das aminas aromáticas (FORGAS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

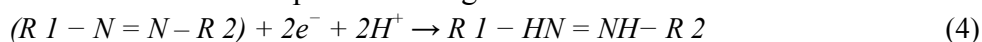
Figura 4- Esquema de processos associados anaeróbio-aeróbio para degradação de corante e aminas aromáticas, respectivamente.



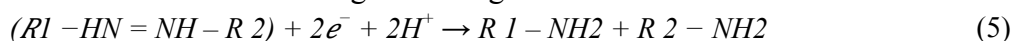
Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com Bromley-Challenor *et al.* (2000) e Beydilli, Pavlostathis, Tincher (1998), a redução anaeróbia se desenvolve em baixo potencial de oxirredução (< -50 mV) e, envolve a transferência de quatro elétrons à ligação azo ($-N=N-$) durante um processo que ocorre em dois estágios (dos SANTOS, 2005). Em cada estágio, são transferidos dois elétrons ao corante, atuando comoceptor final de elétrons (Equações 4 e 5).

Redução anaeróbia de corantes azo - primeiro estágio:



Redução anaeróbia de corantes azo - segundo estágio:



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

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

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

Com o intuito de entender melhor como se dá a degradação dos corantes azo e dos subprodutos formados pela degradação destes, o presente trabalho analisou a degradação anaeróbia de corantes com diferentes quantidades de ligação azo, e como isso poderia influenciar nos possíveis subprodutos formados na degradação desses corantes de acordo com o comprimento de onda em que esses compostos absorvem luz. A difícil degradabilidade das amins aromáticas é, como relatado, um gargalo do estudo quando o oxigênio é substituído por outros aceptores de elétrons, como nitrato e sulfato, entretanto, a aplicação de amins aromáticas mais simples (anilina e ácido sulfanílico) submetidas a condições anóxicas apoiada no estudo das possíveis rotas de degradação descritas nos itens 2.6.1 e 2.6.2, serviram de base para avaliar a degradação desses compostos.

3 METODOLOGIA

A pesquisa em questão foi realizada em dois experimentos. O experimento A consistiu na análise da degradação anaeróbia de quatro diferentes corantes do tipo azo, comumente utilizados na indústria têxtil. Enquanto, o experimento B utilizou aminas específicas (anilina e ácido sulfanílico), conhecidas como sub-produtos da degradação decorantes azo, para avaliar a possível mineralização sob diferentes condições de fornecimento de aceptores de elétrons.

Todo o efluente têxtil sintético foi produzido em laboratório e todas as análises do experimento foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UFPE.

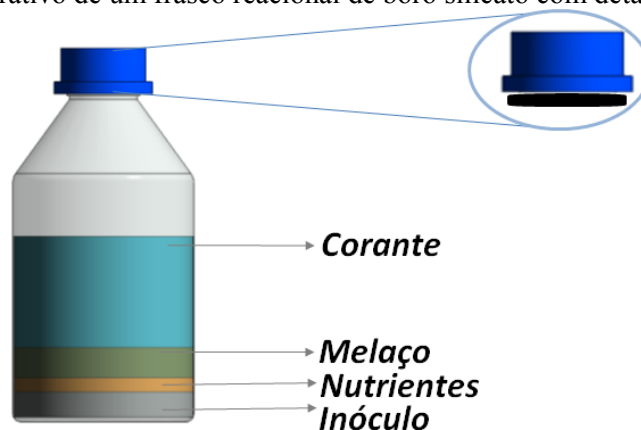
3.1 Experimento A – Degradação de corantes e sub-produtos

O experimento A consistiu na degradação dos corantes em condições anaeróbias e na degradação dos subprodutos formados a partir da degradação desses. O aparato experimental, as condições operacionais e a rotina de análise está indicada nos próximos itens.

3.1.1 Configuração do experimento

O experimento foi realizado em frascos reacionais de boro silicato com capacidade total de 250 mL e volume útil de 200 mL, ilustrado abaixo (Figura 5). Os frascos foram fechados com tampa de PVC com septo de borracha, reforçado com fita de material tipo “teflon” (vedarosa) para impedir a adsorção do corante na borracha.

Figura 5 - Esquema ilustrativo de um frasco reacional de boro silicato com detalhe para o septo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os reatores foram alimentados no início do experimento variando apenas o tipo de corante utilizado, e cada frasco reacional com o corante selecionado foi montado e operado em triplicata. Ao final da alimentação, foi feita a purga de cada reator com mistura gasosa de 80% de nitrogênio (N₂) e 20% de gás carbônico (CO₂) para manter as condições anaeróbias dentro de cada sistema. Além disso, os reatores foram mantidos estáticos de cabeça para baixo (Figura 6).

Figura 6- Fotografia dos reatores utilizados no experimento A.



Fonte: Elaborado pela autora.

O experimento foi dividido em três fases: anaeróbia, anóxica e aerada, pré-definidas de acordo com o composto alvo de degradação (Tabela 4).

Tabela 4 -Tabela com as condições operacionais em cada fase.

Fase	Objetivo	Condição	Aceptor de elétrons	Duração (dias)	Tempo acumulado (dias)
F1	Degradação dos corantes	Anaeróbia	-	20	20
F2	Degradação das aminas aromáticas	Anóxica	Sulfato (250 mg/L)	35	55
F3	Degradação das aminas aromáticas	Anóxica	Nitrato (50 mg/L)	44	99
F4	Degradação das aminas aromáticas	Aerada	Oxigênio	24	123

Fonte: Elaborado pela autora.

Antes do início da Fase 3, o volume retirado de cada reator atingiu 16% do volume útil, e o comportamento do sistema poderia ser afetado pelo equilíbrio químico dos compostos,

então cada reator foi realimentado com solução de nitrato de potássio, como fonte de nitrato, até completar o volume inicial (200 mL) e foi feita a devida correção da diluição.

3.1.2 Lodo do inóculo

O lodo inoculado em todas as triplicatas consiste em uma comunidade anaeróbia previamente utilizada para tratamento de efluente têxtil com o corante *Direct Black 22* como o composto alvo de degradação em reator tipo UASB em escala de bancada (MARCELINO, 2017).

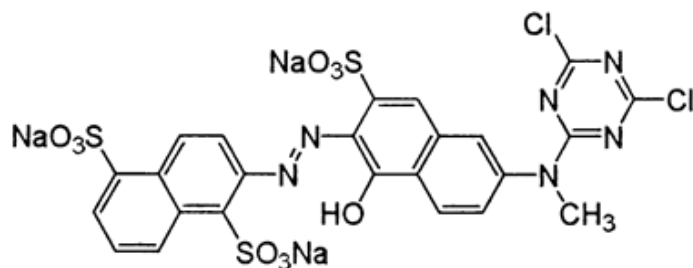
O inóculo foi caracterizado e, em decorrência da operação prévia, já estava adaptado à efluentes têxteis. Boa diversidade bacteriana foi detectada no inóculo (Carvalho, 2016) com predominância dos filos *Proteobacteria* (Abundância relativa – AR entre 13,17 e 44,21%), *Firmicutes* (AR 7,12 - 41,94%),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

A concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto foi de 2,5 g.L⁻¹. Não foi feita adaptação prévia do lodo antes do início do experimento. Além disso, todas as medidas foram tomadas para evitar a perda de biomassa durante as coletas de amostras.

3.1.3 Composição efluente têxtil sintético

O efluente sintetizado em laboratório é composto por corante, melaço comercial (Melaço de Cana de Açúcar, 95% carboidrato, produzido em Pernambuco, marca Mel Bom®), como fonte externa de carbono, macro e micronutrientes, e bicarbonato de sódio, como tampão.

A diferença entre os conjuntos de triplicatas se deu no tipo de corante adicionado. Os corantes foram selecionados pelo número de ligações azo que possuem. Mono, di, tri e tetra-azo, respectivamente, foram eles: *Reactive Orange 4* (RO4) -cedido e utilizado pela lavanderia parceira do grupo de pesquisa da UFPE -, *Reactive Black 5* (RB5) -comprado da Sigma-Aldrich, com 50% de pureza-, *Direct Blue 71* (DB71) - comprado da Sigma-Aldrich, com 50% de pureza, *Direct black 22* (DB22) -doador pela empresa Exatacor Araquímica Ind. e Com. de Corantes, utilizado previamente por Menezes (2017), caracterizado com pureza de 50%, com estruturas apresentadas nas Figuras 7, 8, 9 e 10.

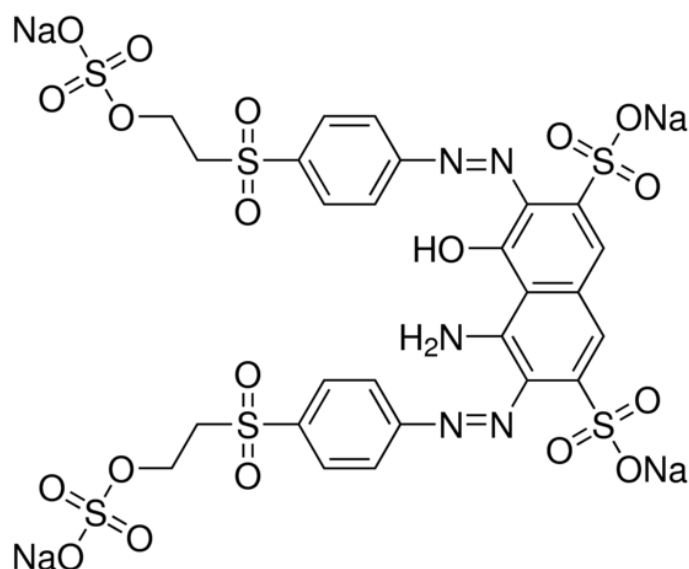
Figura 7 - Estrutura química do corante *Reactive Orange 4*.

CAS: 12225-82-0

Fórmula molecular:

 $C_{24}H_{13}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$

Massa molecular: 781.47g/mol

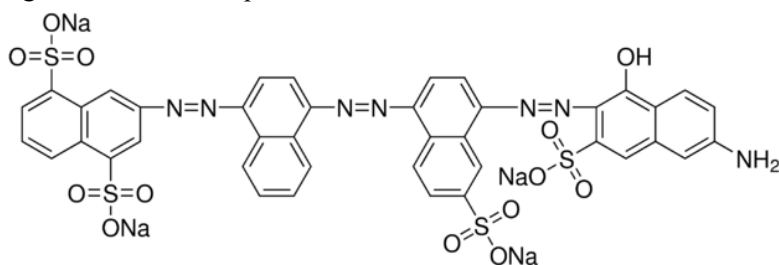
 $\lambda_{\text{máx}} = 489 \text{ nm}$ Figura 8 - Estrutura química do corante *Reactive Black 5*.

CAS: 17095-24-8

Fórmula molecular:

 $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Massa molecular: 991.82 g/mol

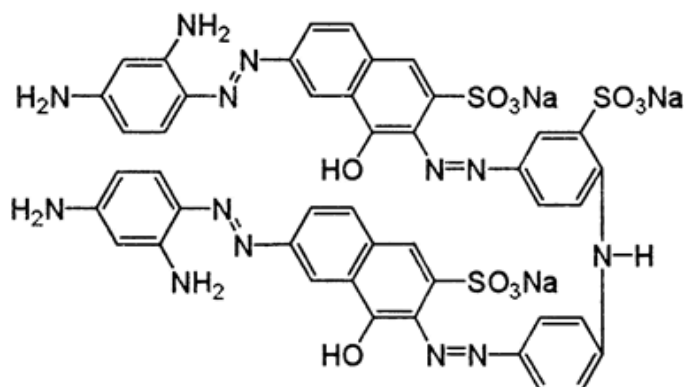
 $\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$ Figura 9 - Estrutura química do corante *Direct Blue 71*.

CAS: 4399-55-7

Fórmula molecular:

 $C_{40}H_{28}N_7NaO_{13}S_4$

Massa molecular: 965.94 g/mol

 $\lambda_{\text{máx}} = 586 \text{ nm}$ Figura 10- Estrutura química do corante *Direct Black 22*.

CAS: 6473-13-8

Fórmula molecular:

 $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$

Massa molecular: 1083,97 g/mol

 $\lambda_{\text{máx}} = 476 \text{ nm}$

A concentração de corantes utilizada foi de 65 mg/L (após a correção da pureza de 50% em cada corante), por ser esta a concentração de corante reportada por Amorim *et al.* (2013) que confere ao efluente têxtil teor de cor de 400 mg.L⁻¹(Pt-Co), comumente encontrado nos efluentes têxteis do APL de confecções de Pernambuco.

A solução dos quatro tipos de corantes antes de ser colocada no reator sofreu processo de solubilização. O procedimento consiste em ajustar o pH da solução dos corantes, diluídos em água deionizada, para $11 \pm 0,05$ com hidróxido de sódio (NaOH) 20%, seguida por 1 hora de aquecimento, a 80°C. Após o resfriamento, essa solução foi neutralizada a pH $7 \pm 0,05$ com ácido clorídrico (HCl) (dos SANTOS, 2005).

A escolha de melaço como doador de elétrons se apoia no fato de o estado de Pernambuco ser o 2º maior produtor de cana-de-açúcar do Nordeste e possuir atualmente produção média estimada em 12 milhões de toneladas/ano (SINDAÇUCAR, 2018). Dessa forma, as indústrias têxteis podem ter acesso a esse insumo diretamente das usinas ou engenhos no próprio estado.

A quantidade de melaço utilizada foi calculada a partir do valor da DQO da solução diluída de melaço, preparada como solução estoque. O valor de DQO aplicada ao sistema foi calculado de forma que houvesse excesso de matéria orgânica, para promover além da degradação do corante por transferência de elétrons (corante-matéria orgânica), a produção de uma variedade enzimática capaz de atuar sinergicamente e favorecer a degradação do corante por outras vias (SARATALE *et al.*, 2011; VENKATA MOHAN *et al.*, 2011). Então, a concentração da DQO aplicada ao sistema no início da fase anaeróbia foi de 2500mg de O₂/L.

Em relação aos aceptores de elétrons utilizados nas fases 2, 3 e 4 (Tabela 4), a concentração foi determinada a depender doceptor. Como a composição original do efluente têxtil tem sulfato em grande quantidade, foi utilizada a mesma quantidade de sulfato remanescente após a fase anaeróbia do tratamento. Segundo Amara *et al.* (2014), a concentração de sulfato no efluente têxtil tratado anaerobiamente pode variar de 180 a 250 mg/L, sendo utilizada concentração de 250 mg/L na fase 2 do experimento A (Tabela 4).

Por outro lado, como o nitrato não é um composto comum ao efluente, então foi feita a relação estequiométrica de quantos mols de nitrato são necessários para mineralizar a quantidade provável de anilina e ácido sulfanílico (representantes das aminas aromáticas) produzida a partir da degradação do DB22. A escolha desses compostos aromáticos e a concentração estão detalhados no item 3.2.3 - Experimento B.

Dessa forma, verificou-se que são necessários 17,5 mg/L de nitrato (3,95 mg N-NO^{3-/}L) para que a anilina e o ácido sulfanílico sejam degradados por esta via, sendo nitrato de

potássio o composto adicionado na fase 3 (Tabela 4) do experimento. Entretanto, pela experiência obtida no experimento B, foi observado que todo o nitrato adicionado era consumido no início rapidamente sem degradação dos compostos alvos. Sendo assim, a concentração de nitrato foi aumentada para 50 mg/L (11,29 mg N-NO³⁻/L).

Na fase aeróbia, o “headspace” dos frascos foi conectado à atmosfera, que tem cerca de 20% de oxigênio, antes disso o “headspace” foi saturado com oxigênio, por meio da injeção desse gás com 99,5% de pureza. Para manter essas condições foram utilizados agulhas e filtros (Filter Caps PolyVials P/N 038009) para permitir o equilíbrio entre a atmosfera e o ar dentro dos frascos reacionais. A Figura 11 ilustra essa fase experimental.

Figura 11- Frascos reacionais na fase 4 com destaque para agulha e filtro.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.4 Análises e monitoramento

O experimento A teve duração de 123 dias. Antes do início foram feitos testes durante 72h para entender melhor o comportamento dos corantes com a biomassa utilizada, em relação ao tempo, através do monitoramento dos parâmetros cor e carboidrato. Assim que foi observada degradação do corante e formação de subprodutos, por meio de análises espectrofotométricas, uma nova injeção de corantes e fonte de carbono foi feita para o acompanhamento durante as primeiras 28h, com retirada de amostras a cada duas horas.

Durante essas primeiras 28 horas as análises realizadas foram carboidratos, de acordo com Yemme Willis (1954), e a varredura espectrofotométrica da amostra para determinação da absorbância no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 800 nm. A medição da cor e das aminas aromáticas foram feitas através das varreduras espectrofotométricas com o espectrofotômetro *Hitachi– Modelo U-2910*. A faixa UV (de 200 a 350 nm) foi utilizada para observação da presença das aminas aromáticas nas amostras, evitando interferências da cor visível (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004). Já para os corantes foi utilizado o valor da absorbância no comprimento de máxima absorção de luz para cada composto específico, indicados nas Figuras 7 a 10.

Ao final das primeiras 28h experimentais as varreduras passaram a ser feitas semanalmente e a análise de carboidrato foi conduzida apenas no início e final de cada nova fase experimental (Tabela 4).

A análise de íons foi feita por método de cromatografia líquida iônica (SM 4110B), de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), sendo realizada no começo de cada fase experimental (F1, F2, F3 e F4), e semanalmente durante cada etapa da fase anóxica.

As amostras foram retiradas com agulha descartável, normalmente usada para anestesia regional adaptada (BD Spinal 20g X 3 1/2”) acoplada a seringa com volume de 1 mL. Antes da análise, as amostras eram centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos e diluídas com água deionizada, com o intuito de minimizar o volume retirado das garrafas em cada coleta e manter a concentração no intervalo adequado para a análise.

3.1.5 Análise cinética

De acordo com Levenspiel (1999), o reator em batelada é um reator relativamente

simples, não há fluxo de entrada e saída considerável de efluente e os reagentes são colocados em contato no tanque e deixados para que a reação ocorra, em cada batelada.

A análise cinética nesse trabalho foi feita para os parâmetros cor e carboidratos, medidos indiretamente pela absorbância da amostra e concentração de glicose, respectivamente. Os reatores tiveram seus coeficientes cinéticos de ordem 0 (k_0) ou de ordem 1 (k_1) obtidos, dependendo do melhor ajuste cinético.

Ainda de acordo com esse autor, a velocidade da reação (r) é medida pela Equação (6), onde “m” indica a ordem da reação, C a concentração do reagente e t, o tempo.

$$r = \frac{dC}{dT} = k \cdot C^m \quad (6)$$

Quando é feita a integração da equação 6 para um intervalo de tempo de t_0 até t e considerando C_0 a concentração inicial do reagente em questão, é obtida a Equação (7) para cinética de ordem 0.

$$C = C_0 - k_0 \cdot (t - t_0) \quad (7)$$

Nesse caso a concentração apresenta comportamento linear e a velocidade independe da concentração do reagente.

Já para a cinética de ordem 1, após a integração, obtêm-se as Equações 8 e 9 abaixo.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_1 \cdot (t - t_0) \quad (8)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot (t - t_0)} \quad (9)$$

Nessa outra situação, a velocidade depende da concentração do reagente e essa última varia exponencialmente com o tempo.

3.2 Experimento B – Degradação de anilina e ácido sulfanílico

O experimento B consistiu na degradação dos representantes do grupo das aminas aromáticas: anilina e ácido sulfanílico, em condições anaeróbias e anóxicas.

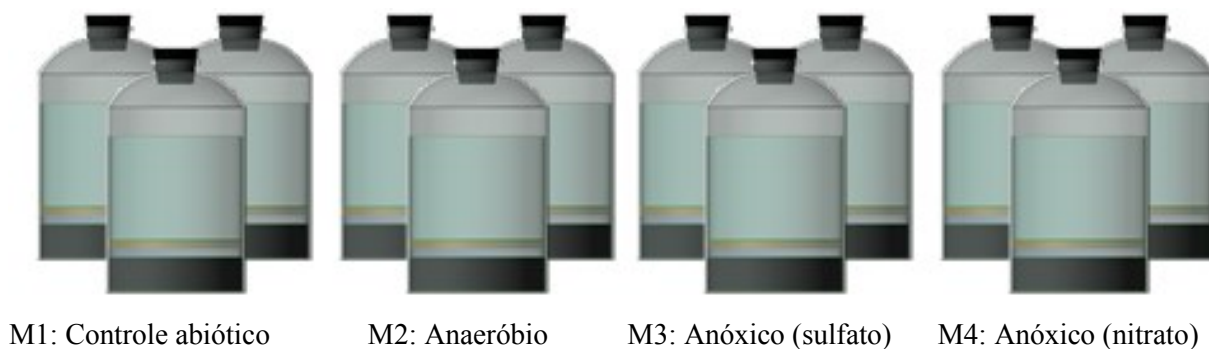
3.2.1 Configuração do experimento

No segundo experimento foram utilizados frascos de penicilina com volume total de 100 mL e volume útil de 80 mL, conhecidos como microcosmos, Figura 12. No total foram operados 12 microcosmos, representando 4 condições diferentes, sendo cada condição reproduzida em triplicata.

Os microcosmos foram lacrados com tampa de butila e selados com lacre de alumínio, para garantir que o oxigênio não tivesse acesso às bordas dos frascos. Além disso, logo após a primeira alimentação os frascos foram purgados durante três minutos com mistura gasosa (N_2/CO_2 -80/20%).

Em todas essas condições, anilina e ácido sulfanílico foram as aminas aromáticas escolhidas para representar os sub-produtos da degradação do corante. Os tratamentos diferenciavam-se entre si pelo tipo de aceptor de elétrons utilizado ou se existiu algum adicional de fonte de carbono externa.

Figura 12- Desenho esquemático da triplicata dos microcosmos: M1, abiótico - sem lodo, M2, anaeróbio, M3, anóxico com sulfato como aceptor de elétrons, M4, anóxico com nitrato como aceptor de elétrons.



Fonte: Elaborado pela autora.

Todos os microcosmos foram mantidos dentro de plástico lacrado com atmosfera de N_2/CO_2 (80/20%) para garantir, da melhor forma possível, condições anaeróbias na atmosfera. Esse aparato (Figura 13) que se assemelha a uma “glove-bag” era alimentado pelo cilindro de gás contendo mistura gasosa de 80% de nitrogênio e 20% de dióxido de carbono, após uma bomba de vácuo retirar todo o ar remanescente. Esse procedimento era repetido de duas a três vezes todas as vezes que os microcosmos eram manipulados.

Figura 13- Foto do plástico semelhante a “glove-bag” com atmosfera preenchida de N_2/CO_2 e cilindro e bomba à vácuo que auxiliavam na troca gasosa de dentro da bag.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dentro desse dispositivo os microcosmos também eram mantidos com a tampa voltada para baixo, como ilustrado na Figura 14 , para garantir ainda mais as condições anaeróbias.

Figura 14- Foto da disposição dos microcosmos dentro da “glove-bag”.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2 Lodo do inóculo

O lodo inoculado em todas as triplicatas foi proveniente da mesma fonte descrita no Experimento A (Item 3.1.2). A concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto também foi de 2,5 g.L⁻¹.

3.2.3 Composição do meio basal

Todos os reatores possuíam em comum anilina, ácido sulfanílico, meio basal e inóculo, e se diferenciavam pelo acceptor de elétron ou fonte de carbono externa adicionado. A composição do meio basal comum está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5-Composição do meio basal usado nos experimento B.

Composto	Concentração(mg/L)
KH ₂ PO ₄	140,00
K ₂ HPO ₄	286,00
NH ₄ Cl	357,00
CaCl ₂ .6H ₂ O	32,00
FeCl ₃ .6H ₂ O	16,00
H ₃ BO ₃	0,40
ZnCl	0,13
Na ₂ MoO ₄ .4H ₂ O	0,13
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,99
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,33
CuCl ₂ .4H ₂ O	0,13
CoCl ₂ .6H ₂ O	1,99
Na ₂ SeO ₃	0,03
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	0,13
MgSO ₄ .7H ₂ O	83,30
Resazurina	0,66
NaHCO ₃	1333,25

Fonte: Adaptado de Florêncio *et al.* (1993) e Edwards e Gbrić-Galić(1994).

A concentração de anilina e ácido sulfanílico em cada reator foi determinada a partir da quantidade dessas aminas aromáticas específicas quando provenientes da degradação do corante DB22, utilizada nos trabalhos com efluente sintético anteriores do grupo de pesquisa (descritos no experimento A - Item 3.1.3). Da Silva (2016) sugeriu as possíveis aminas aromáticas originárias da degradação do corante DB22 (Figura 15), dentre elas a anilina e o ácido sulfanílico.

Quanto aos íons que funcionam como aceptores de elétrons a quantidade adicionada foi de sulfato para esse experimento foi de 180 mg/L e a de nitrato a mesma do experimento A, descritas no item 3.1.3.

A Tabela 6, apresenta de forma resumida todas as concentrações dos compostos utilizados nesse experimento.

Tabela 6- Concentração dos compostos alvos e aceptores de elétrons dentro dos microcosmos.

Composto	Concentração (mg/L)	Função
Anilina	2,79	Compostos alvo a serem degradados
Ácido sulfanílico	5,4 mg/L	
Nitrato	17,5 mg/L - 50 mg/L	Aceptores de elétrons
Sulfato	180 mg/L	

Fonte: Elaborada pela própria autora.

3.2.4 Análises e monitoramento

O experimento B teve duração de 250 dias e foi monitorado semanalmente ou quinzenalmente, a depender dos resultados encontrados. De maneira geral, a medida em que foi observada a estabilidade dos compostos alvos (anilina e ácido sulfanílico), devido a complexidade da molécula e difícil degradabilidade, foi aumentado o intervalo entre as amostragens.

O monitoramento foi feito a partir de análises por cromatografia líquida, para quantificação de anilina, ácido sulfanílico e íons. A análise de carboidrato no conjunto de triplicata com adição de melaço foi realizada da mesma forma do experimento A. Os métodos cromatográficos utilizados se encontram resumidos na Tabela 7.

Tabela 7- Compostos e técnicas utilizados no experimento B.

Composto	Técnica	Referência
Anilina	HPLC	Adaptado de Pereira <i>et al.</i> (2011)
Ácido sulfanílico	HPLC	Adaptado de Adorno, Hisarawa, Varesche (2014)
Nitrato	IC	SM 4110B
Sulfato	IC	SM 4110B

Fonte: Elaborada pela autora.

As análises de íons foram feitas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), utilizando cromatógrafo de íons (DIONEX, ICS-2100) com mostrador automático.

Anilina e ácido sulfanílico foram analisados no equipamento HPLC SHIMADZU LC-20AT Shim-pack CLC-ODS (M). Para anilina foi utilizada coluna de fase reversa LiChospher® 100 RP (250 mm x 4.6 mm x 5 µM particle size). A fase móvel foi composta por metanol (grau HPLC), como solvente B, e tampão fosfato de sódio (5 m M, pH= 7,00), como solvente A. O fluxo da fase móvel foi de 0,8 mL.min⁻¹ com temperatura do forno de 30 °C, aplicado em fase móvel com condições isocráticas, 30%, para solvente B; e 70% para solvente A, com tempo total de análise de 15 min.

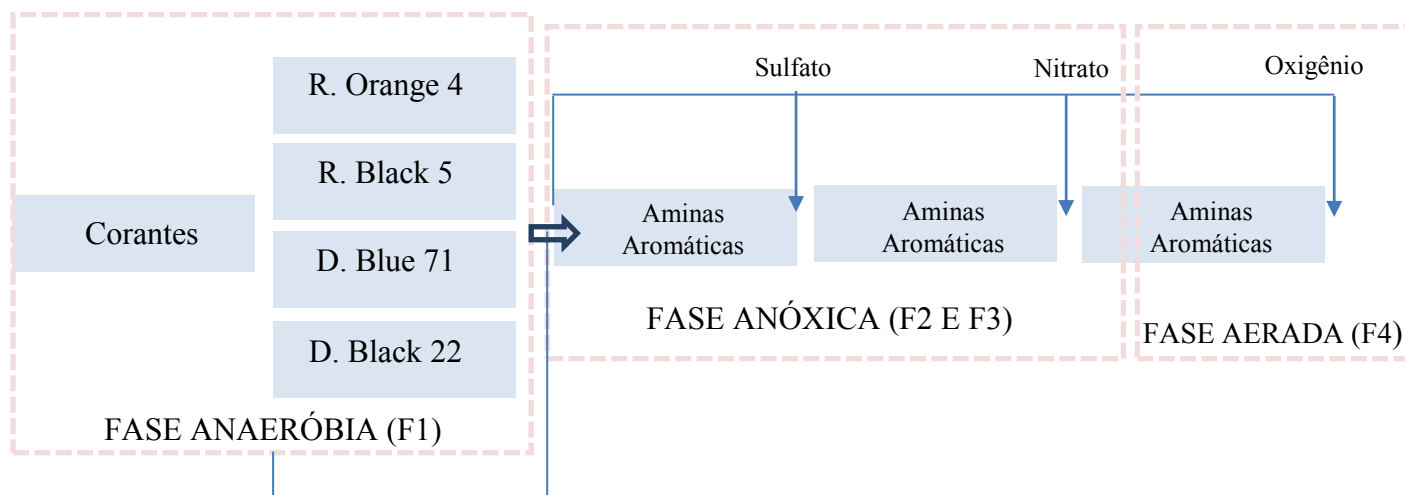
Para o ácido sulfanílico, o método aplicado utilizou coluna de troca iônica Aminex HPX-87H (300mm x 7.8mm x 9 mm tamanho da partícula). A fase móvel consistiu em ácido sulfúrico, 5 mM. A temperatura do forno foi de 64°C. O mesmo fluxo do eluente foi aplicado de 0,8 mL.min⁻¹. O tempo total de análise foi de 12 minutos.

O volume da amostra para cada análise é de 100 µL. A anilina é identificada no comprimento de onda de 230 nm, enquanto o ácido sulfanílico, em 248 nm. A identificação das aminas aromáticas é feita comparando o tempo de retenção (Rt) com o tempo de retenção do padrão desses compostos (10,7 min e 10,1 min para ácido sulfanílico e anilina, respectivamente. Foi feita uma curva de calibração que pela área representada no cromatógrafo obtêm-se a concentração medida.

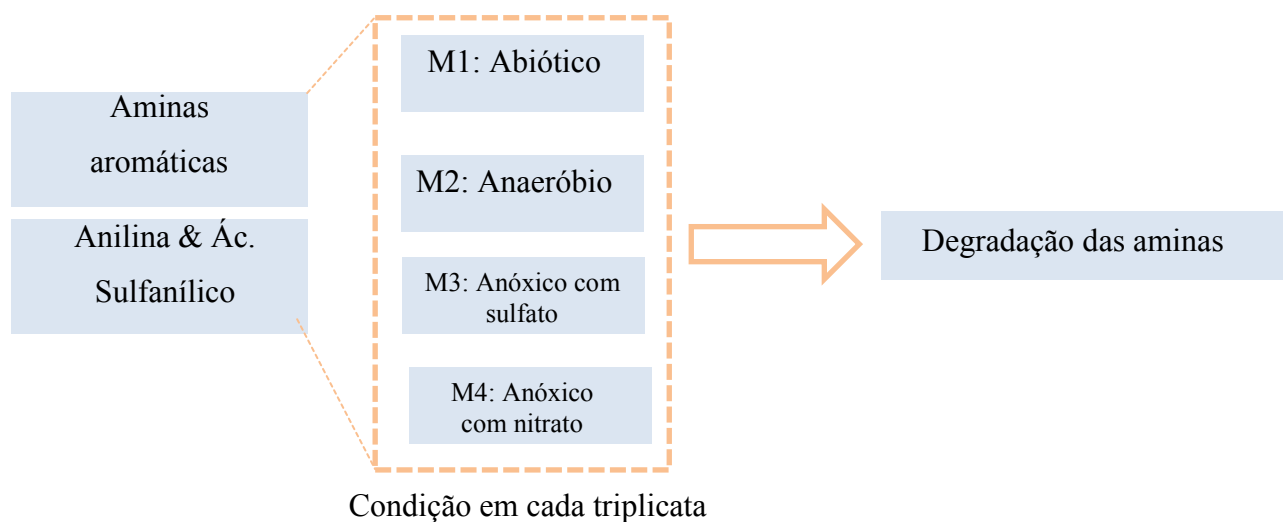
A retirada das amostras de dentro dos frascos reacionais foi feita da mesma forma descrita no Experimento A. Entretanto, as amostras ao invés de centrifugadas eram filtradas (Filter Caps PolyVials P/N 038009 5 ml) com auxílio de seringa rosqueada e depois disso inseridas nos *vials* indicados para cada equipamento. Eram retirados em média 1,0 mL por microcosmo (para análise de íons e aminas) e 1,5 mL nos microcosmos com adição de melão, sendo 0,5 mL destinado a análise de carboidratos.

3.3 Fluxograma resumo dos experimentos A e B

EXPERIMENTO A



EXPERIMENTO B



Fonte: Elaborado pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O item que apresenta e discute os resultados será dividido em tópicos para maior entendimento.

4.1 Resultados experimento A

O experimento A consistiu em avaliar o decaimento da matéria orgânica (MO) e do corante nas primeiras 28 h iniciais experimentais. Em seguida, o experimento teve continuidade com a adição de aceptores de elétrons para avaliar a degradação das aminas aromáticas, formadas a partir da degradação do corante. Foram adicionados sulfato, nitrato e oxigênio, nessa ordem, sem ser realizada a troca do efluente, sendo todas as triplicatas operadas em única batelada.

4.1.1 Eficiência de remoção dos corantes e matéria orgânica

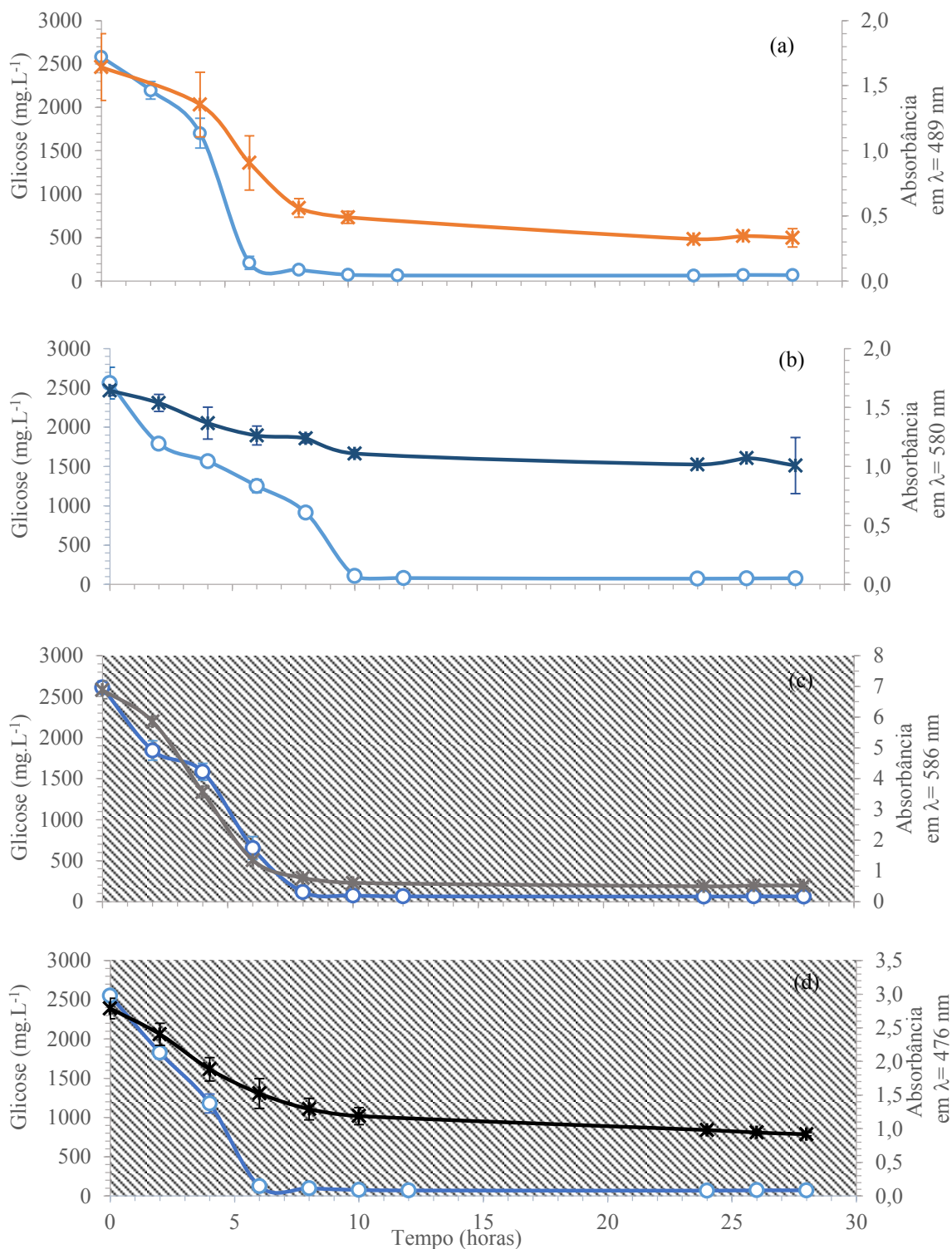
Os valores de absorbância inicial para cada corante corresponde a concentração de 65 mg/L (após a correção da pureza). Não foi observada fase-lag para essa batelada experimental, considerando que o lodo já era adaptado as condições de tratamento de efluente têxtil.

O decaimento da absorbância dos corantes RO4, RB5, DB71 e DB22, e o consumo de matéria orgânica ao longo das primeiras 28h de experimento, quando o processo de degradação foi mais eficiente, é apresentado na Figura 16. A eficiência de remoção dos corantes, medido indiretamente pela absorbância no comprimento de onda de máxima absorção de cada corante específico, foi de $79,81 \pm 0,43$, $38,69 \pm 0,45$, $92,37 \pm 0,06$ e $67,07 \pm 1,14\%$ para RO4, RB5, DB71 e DB22, respectivamente, para essas primeiras 28h. Enquanto que os valores correspondentes para degradação da matéria orgânica foram $97,38 \pm 0,30$, $96,94 \pm 0,02$, $97,56 \pm 0,21$ e $97,22 \pm 0,37\%$.

O maior decaimento tanto da absorbância, como da matéria orgânica acontece nas primeiras 10 horas experimentais, indicada pela maior inclinação das curvas de consumo de MO e corantes em relação ao eixo X. Para os corantes mono, tri e tetra-azo mais de 90% da cor removida ao final do experimento (123 dias) aconteceu nas primeiras 28h, enquanto que para o corante diazo (Figura 16b) essa remoção ocorreu de forma mais lenta e as primeiras

28h apresentam remoção de apenas 41% do que viria a ser removido no final do período de monitoramento.

Figura 16-Absorbância média dos corantes e concentração de glicose(○) ao longo das primeiras 28 h de operação, para os sistemas contendo os corantes: (a) RO4 (□), (b) RB5(□), (c) DB71(□) e (d) DB22(□).



Fonte: Elaborado pela autora.

Aparentemente há relação direta entre a remoção da matéria orgânica e a degradação do corante (Figura 16), considerando que o decaimento do corante acompanha o da matéria orgânica, e quando a matéria orgânica é completamente consumida, a taxa de degradação dos corantes diminui significativamente. Contudo, o corante diazo RB5 (Figura 16b) apresenta comportamento diferenciado dos demais, com consumo mais lento que os outros corantes nas primeiras 10h, quando a remoção da matéria orgânica foi quase completa. Uma análise cinética mais aprofundada sobre essa questão será discutida no item 4.1.2.

Apesar da relação aparente entre esses dois parâmetros não foi possível associar a remoção de matéria orgânica com a remoção de corante, uma vez que a remoção da matéria orgânica apresentou comportamento muito semelhante entre os sistemas (Figura 16), com eficiência em torno de 97%, enquanto os corantes foram degradados mais lentamente que a matéria orgânica, com eficiências diferentes entre os corantes testados.

É possível comparar a remoção do corante diazo RB5 (Figura 16b) ao trabalho de Bouraie e Din (2016), que utilizaram esse mesmo corante com concentração de 100 mg/L e glicose como fonte de matéria orgânica em reator anaeróbio em bateladas, com agitação. Em 24h, os autores encontraram eficiência de remoção de 76% do corante, valor alcançado somente com 100 dias de operação para o experimento aqui apresentado. Para as primeiras 24h a eficiência de remoção de RB5 no presente trabalho foi de 38,12%. O uso de culturas isoladas de *Aeromonas hydrophila* (bactéria anaeróbia facultativa) de comunidades já adaptadas a degradação desse corante pelos autores citados pode ser uma das causas da melhor eficiência por esses obtida. Libra *et al.* (2004) também utilizaram cultura mista de microrganismos para degradar o RB5, utilizando ácido acético como doador de elétrons, e obtiveram remoção de 65% em reatores contínuos. Em geral, reatores contínuos são melhores para degradação de compostos que apresentam subprodutos de degradação potencialmente tóxicos, uma vez que os subprodutos não são acumulados nos reatores, mas removidos continuamente. No presente trabalho, se utilizou reatores em batelada, o que pode ter interferido no comportamento de degradação do corante RB5.

Aparentemente o corante DB71 foi degradado mais rapidamente do que a matéria orgânica (Figura 16c) o que pode, a princípio, surgir a ocorrência de adsorção do corante ao lodo. Entretanto, uma análise mais minuciosa, indicou que a degradação inicial da glicose (700 mg nas primeiras 2h) gerou quantidade de elétrons mais que suficientes para suportar a degradação do corante (6,5 mg O₂/L). Apostol *et al.* (2012) também avaliaram a degradação anaeróbia do DB71, e obtiveram eficiência de remoção de cor média de 70% em reatores com batelada única de 24h utilizando ácidos graxos voláteis como fonte de carbono, enquanto no

presente trabalho a eficiência em 24h foi de 92%. No entanto, a biomassa utilizada era formada por lodo granular, enquanto no presente trabalho o uso de lodo flocculento deve ter favorecido o acesso ao substrato pela biomassa. O uso de inóculo previamente adaptado ao corante DB22 também contribuiu para o melhor desempenho do presente trabalho.

Sobre a remoção de DB22, Amorim *et al.* (2013) operaram frascos reacionais de sacrifício em condições anaeróbias avaliando a influência do tipo de doador de elétrons (sacarose e etanol). Os autores obtiveram maiores valores de eficiência de remoção para a mesma concentração utilizada neste trabalho utilizando sacarose como doador de elétrons. Como o melaço (fonte de carbono do presente trabalho) é constituído sumariamente de sacarose, para esse doador, os autores relataram 93% de eficiência de remoção de cor, ao final de 36h de contato, frente a 67% obtido no presente trabalho. O sistema dos autores supracitados só era perturbado para análises ao final de cada ciclo, enquanto que no trabalho aqui apresentado o sistema era perturbado a cada 2h, para coleta, afetando o desempenho do sistema e diminuindo a eficiência de remoção.

Para o corante monoazo *Reactive Orange 4* não foram encontrados estudos que relatam sua degradação biológica a fim de comparar dados de remoção. Mas dentre os corantes analisados de fato se percebe uma visível aproximação entre o seu comportamento e o da matéria orgânica. A molécula, apesar de ser a menos complexa e com menor quantidade de ligações azo, não foi a que apresentou maior eficiência de remoção, tampouco maior velocidade de conversão.

4.1.2 Análise cinética

Levando em consideração o comportamento apresentado no item 5.1.1, o estudo cinético foi aplicado às primeiras 10h de operação e, a escolha da ordem da reação se deu com base nos melhores ajustes dos modelos cinéticos para os parâmetros remoção de cor e de matéria orgânica.

Para a degradação dos corantes o modelo cinético de primeira ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, enquanto que para degradação da matéria orgânica modelo de ordem zero foi ajustado. Nesse último caso também foi obtido um bom ajuste dos dados para modelo de primeira ordem. No entanto, escolher essa ordem não seria plausível quando a ordem zero deixa claro que a velocidade da reação de degradação da matéria orgânica não depende da concentração do substrato. A constante cinética (k_1 e k_0) e a

qualidade do ajuste cinético (R^2) para essas ordens estão indicadas na Tabela 8, para cada corante.

Tabela 8-Parâmetros de ajustes cinéticos para degradação dos diferentes corantes e matéria orgânica.

Parâmetros cinéticos		Corante			
		Monoazo (RO4)	Diazo (RB5)	Triazo (DB71)	Tetra-azo (DB22)
Remoção de corante	R^2	0,928	0,985	0,950	0,986
	k_1 (h^{-1})	0,124	0,040	0,236	0,090
Remoção de glicose	R^2	0,893	0,958	0,980	0,988
	k_0 ($mg.L^{-1}.h^{-1}$)	380,49	217,59	308,9	396,96

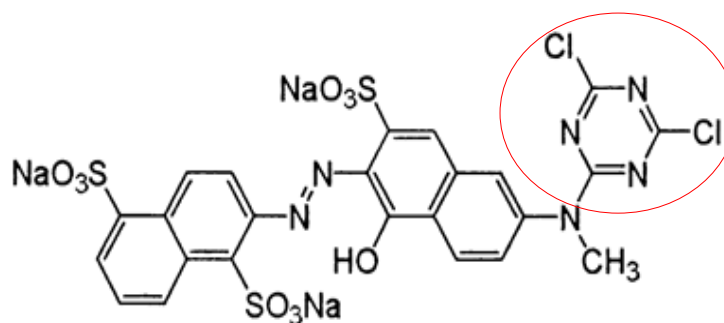
Fonte: Elaborada pela autora.

Os corantes apresentam velocidades de degradação diferentes entre si, baseado na constante cinética de ordem 1 apresentada na Tabela 8. Pelas constantes cinéticas, ficou claro que a maior e a menor velocidade de degradação aconteceram em DB71 (triazó) e RB5 (diazo), respectivamente. O fato do corante triazo apresentar maior velocidade de degradação entre todos os corantes e maior eficiência de remoção, introduz a informação de que a degradação do corante pouco tem a ver com a quantidade de ligações azo existentes.

Van der Zee, Lettinga e Field (2001) realizaram o estudo cinético com vinte corantes azo e também obtiveram ajustes de primeira ordem para todos os 20 corantes, assim como Apostol *et al.* (2012) que utilizaram seis outros corantes azo e obtiveram o mesmo comportamento cinético obtido no presente trabalho. Os primeiros autores indicam que em alguns estudos a degradação do corante foi associado ao comportamento cinético de ordem zero, o que pode estar associado as diferentes condições experimentais empregadas.

Van der Zee, Lettinga e Field (2001) também concluíram que a velocidade de degradação do corante não tem relação direta com o peso molecular deste, mas que pode estar relacionada aos grupos ligantes a molécula. Por exemplo, eles observaram que quatro corantes que continham o grupamento triazina (Figura 17) apresentaram as menores taxas de degradação entre os vinte compostos analisados. Dentre os corantes utilizados neste experimento somente o monoazo, RO4, possui esse grupamento, o que poderia justificar sua velocidade de degradação ser menor do que a do triazo, que não a possui, por exemplo. Uma vez que o esperado seria que o corante monoazo fosse degradado mais rapidamente em função da menor complexidade da molécula.

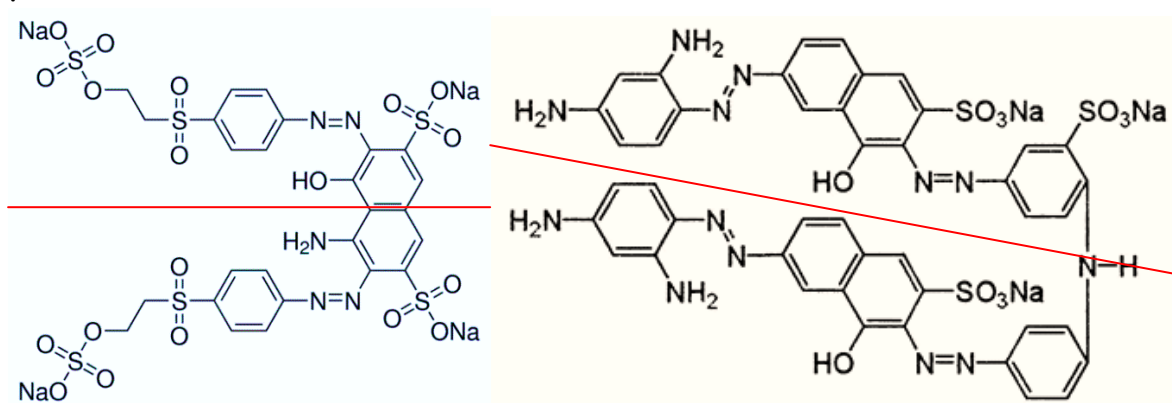
Figura 17-Molécula do corante monoazo *Reactive Orange 4*, com destaque para o grupamento triazina.



Por outro lado, todos os corantes usados neste trabalho apresentam o grupamento sulfônico, como radical, e a revisão apresentada por Bafana *et al.* (2003) indica que os corantes que possuem essa ramificação têm sua cor mais facilmente removida do que os corantes com grupamentos como a triazina. Isso pode estar associado ao efeito indutivo que este tipo de radical causa nos anéis aromáticos, por meio de atração e repulsão eletrônica. Grupamentos sulfônicos atuam retirando elétrons da cadeia carbônica o que pode enfraquecer a ligação azo tornando-a mais fácil de ser quebrada, enquanto a molécula de triazina pode causar o efeito contrário tornando a ligação mais forte e a molécula mais estável.

Outros fatores também podem ser associados a estabilidade da molécula, como por exemplo a simetria da estrutura orgânica (SOLOMON E FRYHLE, 2004). Os corantes di e tetra-azo foram os que apresentaram menor eficiência de remoção e menor velocidade de degradação. Analisando suas moléculas é notório que, dentre os quatro corantes, esses dois são os que apresentam maior simetria estrutural em relação aos eixos indicados na Figura 18, o que os tornam mais estáveis e mais difíceis de serem degradados.

Figura 18-Estruturas do corante RB5 diazo (à esquerda) e DB22 tetra-azo (à direita) com eixo de simetria da molécula.



Ao analisar a constante cinética da degradação dos corantes com a da remoção de matéria orgânica (Tabela 8) conclui-se que não foi possível relacionar diretamente esses dois parâmetros, apesar dos primeiros gráficos aparentarem o contrário. Isso indica que a matéria orgânica foi usada também para outras vias, que não somente a redução dos corantes.

De fato, a quantidade de matéria orgânica requerida para degradação dos corantes é muito inferior ao valor adicionado. Para a clivagem redutiva das ligações azos são requeridos 4 elétrons. Em termos de matéria orgânica de glicose isso equivale a 32 g de DQO. Então para a degradação da quantidade de corante utilizada seriam necessários apenas 2,7, 4,2, 6,5 e 7,8 mg O₂/L para degradar RO4, RB5, DB71 e DB22, respectivamente. Pode-se dizer, portanto, que o melaço foi adicionado em excesso (2,5 g O₂/L) e quando a sacarose foi hidrolisada a glicose é utilizada em ínfimas quantidades (menor que 1%) para a degradação desses corantes. A degradação da matéria orgânica deve ter seguido a rota metanogênica, a partir do acetato formando metano como proposto por Harper e Poland, (1986).

O corante diazo RB5 apresentou as menores constantes cinéticas para ambos os parâmetros (cor e DQO), porém a própria Figura 16 não indica relação clara entre essas degradações. A glicose foi inteiramente degradada até as 10 primeiras horas e o corante continuou sendo degradado até o final da primeira fase experimental (28 horas), mesmo que mais lentamente. Como comentado, RB5 é uma molécula simétrica (Figura 18), estável e o baixo requerimento de matéria orgânica para sua degradação suporta a degradação mesmo quando a glicose foi completamente consumida, uma vez que subprodutos de degradação (ácidos) ou mesmo produtos endógenos devem estar disponíveis.

Já nos experimentos com outros corantes (DB22 e DB71) a constante cinética de ordem zero para degradação da matéria orgânica apresentou valores próximos entre elas, sendo a diferença máxima entre essas constantes de 28,5%, sendo maior para o DB22. DB22 foi o corante que apresentou maior velocidade de remoção de matéria orgânica entre todos os reatores. No entanto, não foi o corante que apresentou maior remoção de cor. Menezes (2017) ao avaliar a toxicidade do efluente têxtil sintético, observou que o corante DB22 não apresentava toxicidade quando comparado as aminas resultantes de sua degradação. O tamanho da molécula do corante e a presença de grupo sulfônico impediram que esse corante penetrasse nas células do *Vibrio fischeri* (Microtox®) – organismo utilizado para teste de ecotoxicidade. A baixa toxicidade pode justificar os valores elevados para remoção de matéria orgânica, uma vez que a comunidade não foi prejudicada pela presença do corante.

Em suma, outros indicativos devem ser observados quanto a degradação de cada

corante, a literatura supracitada corrobora o fato de que a degradação do corante não tem relação com a quantidade de ligações azo ou com o peso molecular desses. Mas que os grupos ligantes como a triazina e o grupo sulfônico influenciam diretamente na degradação desses compostos, através de mecanismos de atração e repulsão eletrônica. Além disso, a estrutura molecular pode tornar o composto mais estável e mais difícil de penetrar na célula, como exemplificado nos testes de ecotoxicidade do corante DB22.

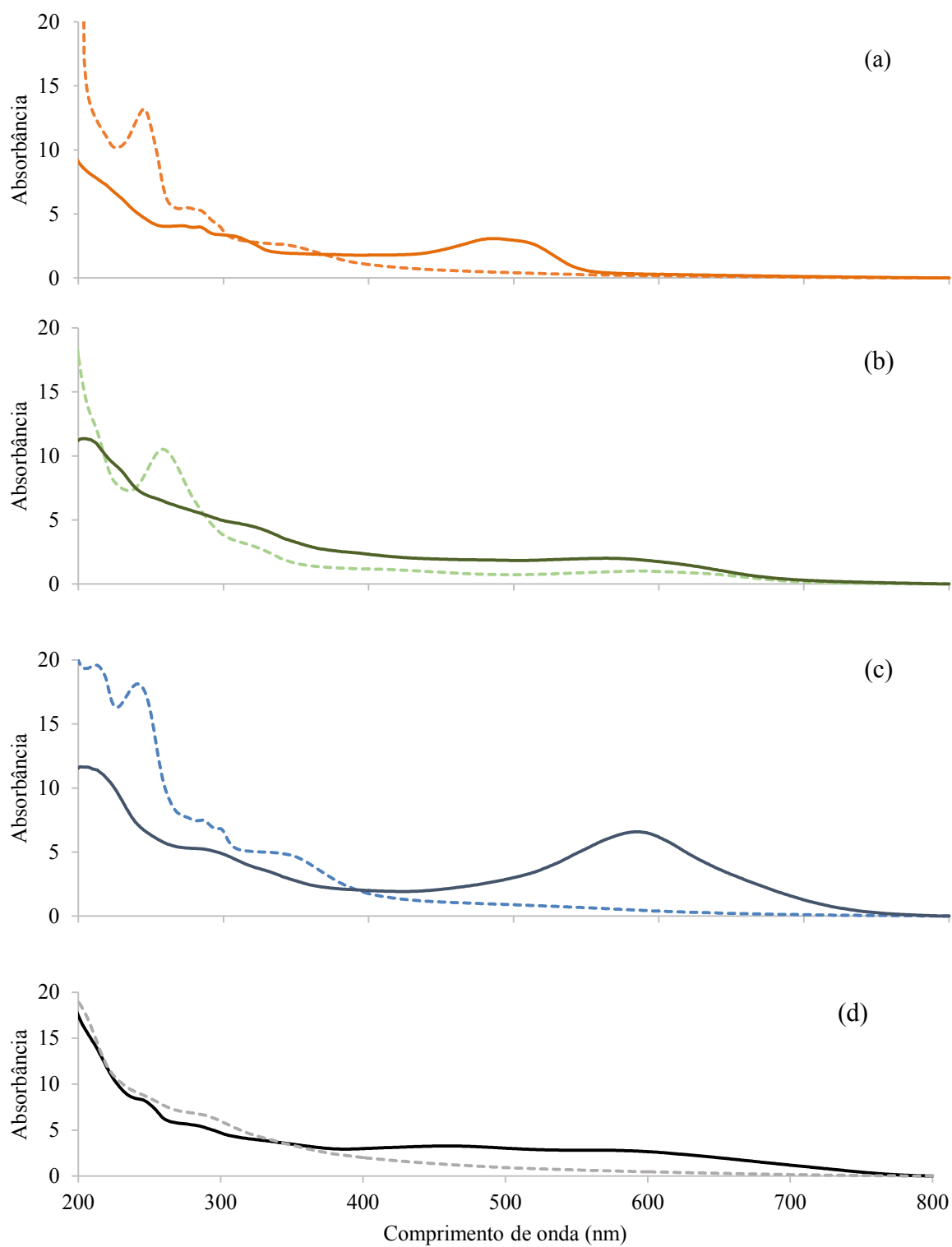
4.1.3 Formação de aminas aromáticas

A medida em que cada corante foi sendo degradado a formação de outros compostos resultantes dessa biodegradação foi observada. Esses novos compostos apresentaram picos de absorbância na faixa entre 200 e 350 nm em todos os reatores, indicando que houve formação de aminas aromáticas na fase anaeróbia (PINHEIRO *et al.*, 2004).

Na Figura 19 (a) é notório que após a degradação do corante monoazo RO4, representada pela diminuição do pico em 489 nm, foi observada a formação de subprodutos que absorvem luz em 247 nm, que apesar de ser bem próximo ao comprimento de onda identificador do ácido sulfanílico no HPLC pela metodologia do experimento B (3.2.4), não houve confirmação desse fato. Além disso, a estrutura do corante indica ser pouco provável a formação dessa amina aromática (Figura 17). Desta forma, pode ter sido formada uma outra amina que absorve luz nesse mesmo comprimento de onda, ou até mesmo um isômero diferente do padrão utilizado. Em 291 nm um outro pico foi observado como produto de degradação desse mesmo corante, o monoazo RO4 (Figura 19a). Já para o corante diazo RB5 (Figura 19b), à medida que esse composto foi sendo degradado um novo pico bem delineado em 261 nm surgiu.

O corante triazo DB71 (Figura 19c), que possui o maior pico de absorbância em 586 nm, apresentou mais de dois pontos de formação de aminas aromáticas, mas um deles (em torno de 290 nm) já existia mesmo antes da degradação do corante. Esse fato pode estar relacionado a indicação de alguns fabricantes de que é possível existir amina aromática na própria composição do corante, principalmente quando se considera o baixo grau de pureza do DB71 (50%). O pico que, de fato, se destaca dos demais é próximo ao comprimento de onda de 245 nm (Figura 19c) e está relacionado ao subproduto de degradação do DB71. Por último, após a degradação do corante DB22 (Figura 19d) a varredura apresentou formação de um discreto pico, próximo a 290 nm.

Figura 19- Varreduras espectrofotométricas UV-Vis para amostras do início do experimento (—) e final da fase anaeróbia (-----) para os experimentos com os corantes:(a) RO4 (■), (b) RB5 (■), (c) DB71 (■), (d) DB22 (■).



Fonte: Elaborada pela autora.

Os trabalhos anteriores do grupo de pesquisa da UFPE em sua maioria, indicam formação de possíveis aminas aromáticas nesse mesmo comprimento de onda (290 nm) quando resultantes da degradação do DB22 em condições anaeróbias. Da Silva (2016), além desse comprimento de onda, também encontrou subprodutos com absorbância em 330 nm após a degradação do DB22, na presença de sulfeto ou sulfato e fonte externa de matéria orgânica (etanol). O referido autor comprovou que a degradação do corante ocorreu por uso de etanol como doador de elétrons, e que a presença de sulfato ou sulfeto interferiu na comunidade microbiana de tal forma que o subproduto formado era diferente do resultante em condições anaeróbias. De acordo com Silva (2016) o subproduto formado em 290 nm parece ser um produto intermediário da degradação de DB22, que seria ainda convertido em uma outra amina, justificado pela diminuição desse pico ao longo do experimento.

Segundo Franciscon *et al.* (2009), a concentração das aminas aromáticas formadas depende do número de ligações azo presentes na estrutura do corante que deu origem a essas aminas. Após a degradação dos corantes utilizados por esses autores, mesma concentração para todos os corantes 100 mg/L, dois deles, monoazo, *Reactive Yellow 107* e *Reactive Red 198*, resultaram aminas aromáticas com concentrações de 0,16 e 0,10 mM, respectivamente, enquanto o corante diazo RB5 (o mesmo utilizado no presente trabalho) formou aminas com concentração de 0,24 mM.

4.1.4 Aceptores de elétrons – sulfato e nitrato

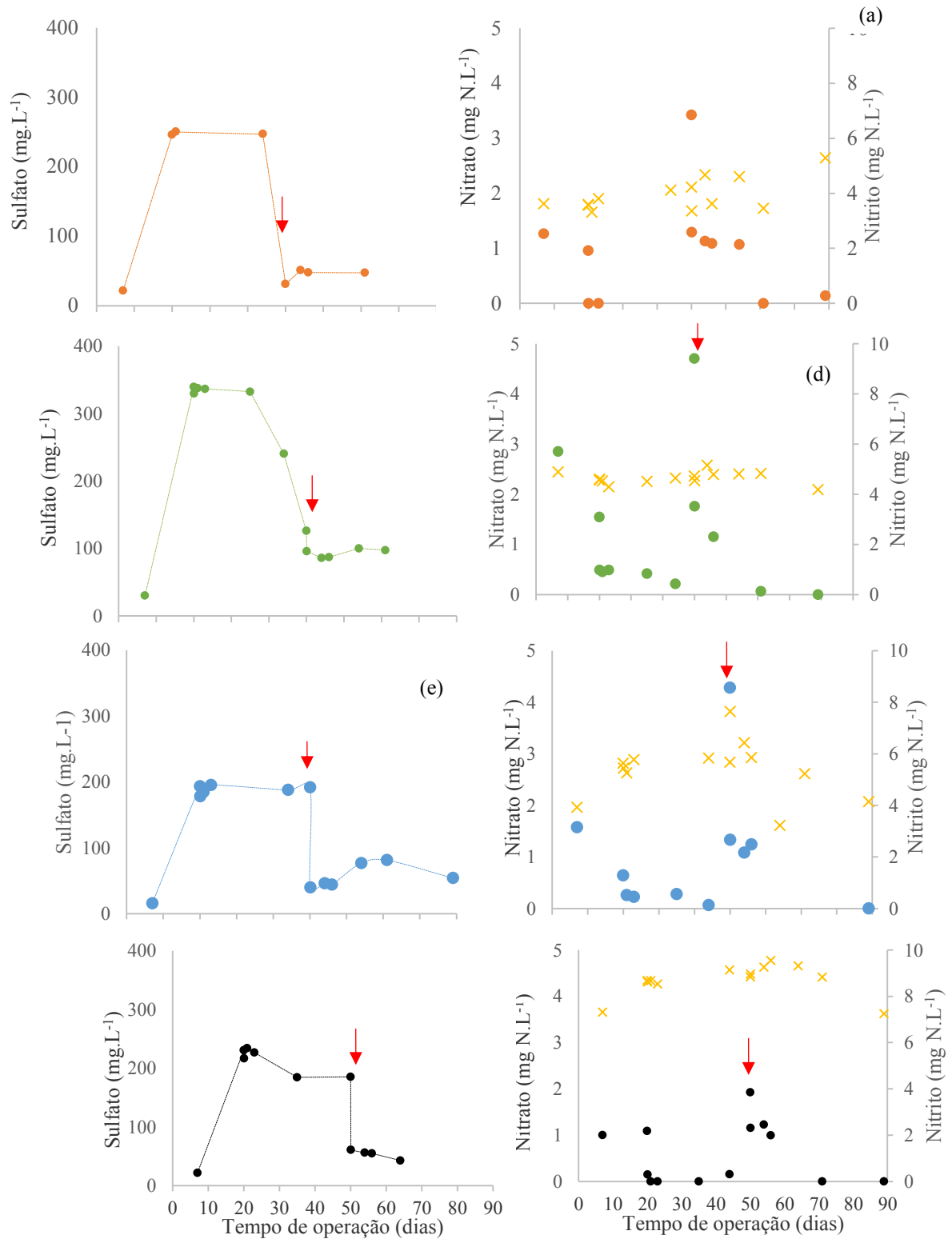
Após a fase anaeróbia, quando foi observada formação das aminas aromáticas, deu-se início a fase anóxica na tentativa de acelerar a degradação das aminas formadas, por meio de reações redox. A primeira tentativa foi adicionar sulfato para avaliar sua possível participação comoceptor de elétrons na degradação das aminas. A concentração média de sulfato para todos os reatores após sua adição foi de $252 \pm 54 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 20), o que foi feito em torno do 20º dia de operação.

No tocante aos sistemas com RO4 (Figuras 20a e 20b) e DB71 (Figuras 20e e 20f) não foi observada redução do sulfato até o 50º dia de operação, quando nitrato foi adicionado, indicado pelas setas vermelhas nos gráficos. Já para os sistemas com RB5 e DB22 o decaimento da concentração de sulfato foi iniciado antes mesmo da adição do nitrato, mas a maior taxa de remoção aconteceu juntamente com a adição de nitrato para DB22 enquanto que em RB5 o consumo do sulfato foi mais acentuado antes da adição de nitrato.

A diminuição da concentração de sulfato pode se apoiar no fato de que bactérias redutoras de sulfato (BRS) dão preferência em utilizar matéria orgânica menos complexa para reduzir o sulfato. Segundo Liamleam e Annachhatre (2007) moléculas de baixo peso molecular como lactato, formiato e etanol (ou hidrogênio), geralmente são os compostos preferencialmente oxidados pelas BRS, principalmente pelas espécies *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, encontradas no inóculo do presente trabalho. Dessa forma, quando o nitrato foi adicionado, a matéria orgânica mais complexa (aminas aromáticas ou até subprodutos residuais da degradação do melaço) foi degradada a compostos de maior preferência pelas BRS, estimulando então o início da redução do sulfato. Isso pode ser confirmado por um discreto decaimento nas absorvâncias das aminas aromáticas formadas poucas horas depois que o nitrato foi adicionado (entre 10 e 30% em pelo menos um pico para cada corante mostrado no item 4.1.3). Esse decaimento pode indicar que houve degradação das aminas mais suscetíveis utilizando uma parte do nitrato como aceptor e, os produtos resultantes dessa degradação foram utilizados para reduzir o sulfato que não havia sido reduzido anteriormente pelas BRS. Pereira *et al.*, (2011) e Vazquez-Rodriguez *et al.*, (2008) mostraram ser possível a degradação de aminas aromáticas em condições anóxicas utilizando nitrato como aceptor de elétrons, entretanto por utilizarem aminas conhecidas e relativamente simples obtiveram completa mineralização desses compostos.

Desde o início do experimento se observou haver nitrato e nitrito residuais (Figura 20) nos reatores. Tais compostos foram, provavelmente, provenientes do inóculo (Marcelino, 2017) utilizado que era submetido a reator tipo UASB com ambiente anaeróbio, seguido de aeróbio para tratamento de efluente têxtil sintético. A degradação anaeróbia dos corantes usados por Marcelino (2017) gera compostos nitrogenados que podem ser aerobiamente convertidos a nitrato e nitrito. Em torno de 20 dias de operação a concentração de N-NO_3^- já se aproximou de zero enquanto N-NO_2^- sempre manteve as mesmas concentrações residuais desde o início, sem, no entanto, ter sido observada degradação de nitrito. O nitrito é um composto intermediário da rota metabólica do ciclo do nitrogênio e pode ora ter sido formado e ou consumido, sem trazer informações claras de ocorrência do processo de desnitrificação.

Figura 20- Concentração de sulfato (à esquerda) e nitrato (à direita) para (a e b) RO4 (●), (c e d) RB5(●), (e e f) DB71(●) e (g e h) DB22 (●). A concentração de nitrito está associada aos gráficos de nitrato (à direita) (×) ao longo do tempo de operação em dias.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No 50º dia foi adicionado nitrato na forma de nitrato de potássio e a concentração medida imediatamente após a adição foi de $3,58 \pm 1,76 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, indicando rápida redução do nitrato adicionado ($11,29 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$). Apenas nos reatores com DB71 se observa aumento do teor de nitrito após a adição do nitrato, seguido de imediata redução do nitrito, indicando que parte do nitrato foi reduzido a nitrito por micro-organismos desnitrificantes, sendo os mais comuns *Encherichia coli*, *Paracocus desnitrificans* e *Pseudomonas stutezeri* (MADIGAN *et al.*, 2016). Em todos os sistemas operacionais a desnitrificação pode ter ocorrido até as outras formas mais reduzidas de nitrogênio (N_2O , NO ou N_2).

A amostragem para análise iônica foi sempre associada à realização de varredura do efluente para analisar se o consumo do sulfato ou nitrato ocorria concomitantemente à degradação das aminas aromáticas. No entanto, não foi constatado nenhuma alteração nos valores de absorbância na faixa de comprimento de onda de absorção de luz das aminas enquanto havia apenas sulfato no meio, como ilustrado no tópico anterior. Então, é possível concluir que o sulfato sozinho não funcionou como acceptor de elétrons na mineralização das aminas. Quanto à adição do nitrato, apesar da sensível diminuição da absorbância referente as aminas aromáticas, concomitante à imediata adição de nitrato, ao final da fase anóxica não foi constatada redução efetiva de tais aminas, podendo-se inferir que o nitrato também não funcionou sozinho como acceptor de elétrons eficiente para degradação das aminas aromáticas formadas anaerobiamente.

Após o consumo do sulfato o nitrato continuou sendo removido até que concentrações próximas de zero foram atingidas (Figura 20). A redução do nitrato pode ter sido suportada pela presença ainda dos ácidos gerados na degradação do melaço. Não foi observada redução do melaço remanescente entre o início e o final da fase anóxica, justificando a resistência do sulfato a ser reduzido antes da introdução de nitrato.

4.1.5 Oxigênio e degradação das aminas aromáticas

Como os aceptores alternativos de elétrons não permitiram mineralizar as aminas, no tempo observado, adicionou-se oxigênio. Do ponto de vista eletroquímico o oxigênio é o que apresenta maior disponibilidade para receber elétrons ($E^\circ = + 0,90$), quando comparado ao nitrato ($E^\circ = + 0,70$) e ao sulfato ($E^\circ = - 0,60$) (MADIGAN *et al.*, 2016).

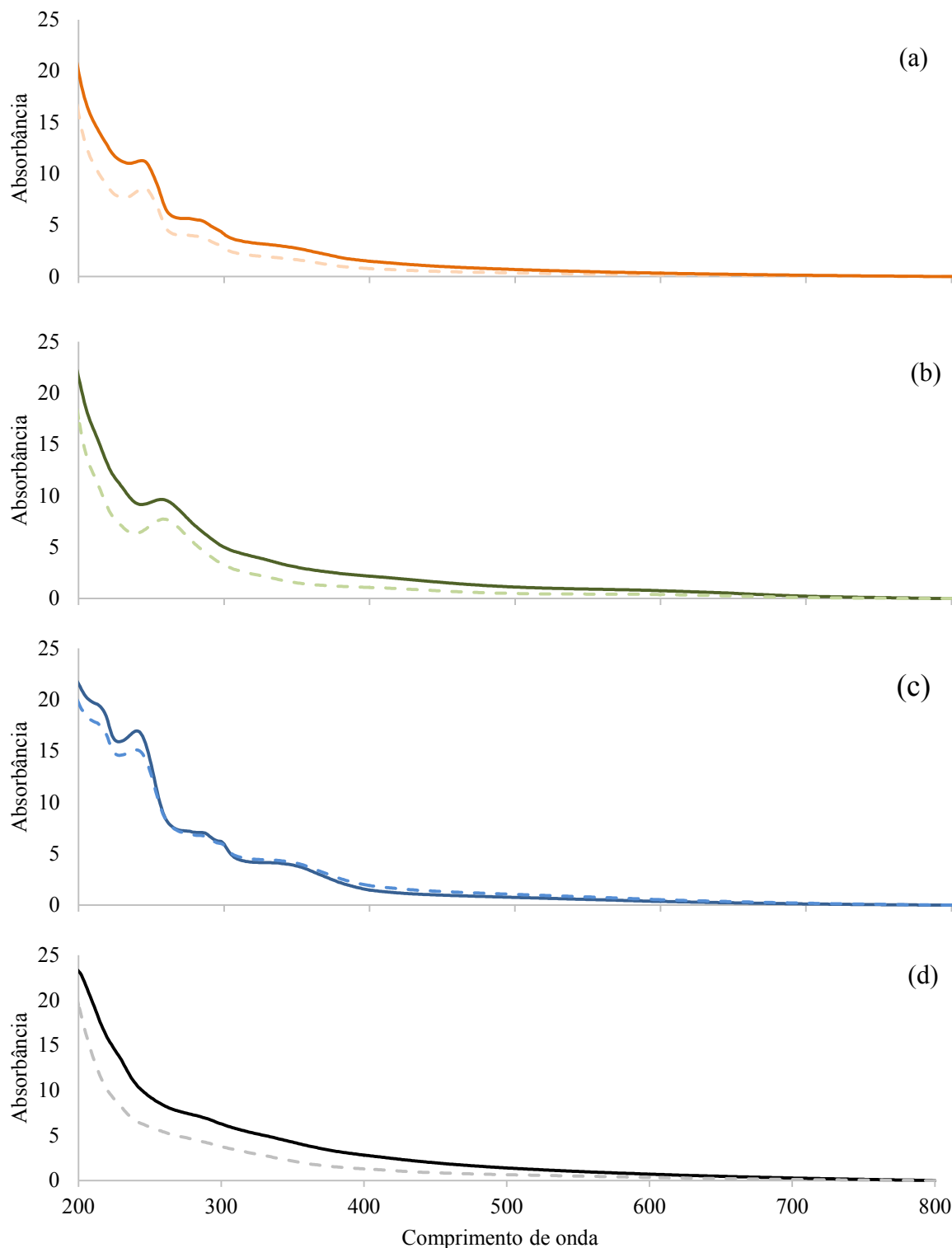
A Figura 21 mostra a média das varreduras de cada sistema ao final das fases anóxica e aeróbia. É notória a diminuição do pico das aminas com a introdução do oxigênio gasoso em todos os sistemas, indicando degradação das aminas formadas na fase anaeróbia e não degradadas na fase anóxica.

Nas triplicatas com RO4 (Figura 21a) houve redução na absorbância de 18,79% para o comprimento de onda de 248 nm e 25,20% em 291 nm para as triplicatas com RB5 (Figura 21b) redução de 36,63% na absorbância para o único pico formado (261 nm) foi detectada, enquanto no sistema com DB71 (Figura 21c) houve diminuição significativa apenas da absorbância no comprimento de onda de 245 nm de 16,48%, este havia sido o único pico formado na fase anaeróbia (todos os outros já existiam anteriormente). Por fim, as triplicatas com DB22 resultaram na maior taxa de redução de absorbância das aminas aromáticas atingindo 43,63% de remoção em 290 nm, o gráfico (Figura 21d) representa de forma clara o destaque da maior redução desse subproduto.

Apesar da clara degradação aeróbia desses subprodutos, o tempo de fase aeróbia desse experimento (24 dias) não foi suficiente para a remoção da totalidade dos compostos, haja vista que em todas as varreduras ainda foi possível observar curvas características de aminas. Também não é possível concluir que as aminas degradadas foram completamente mineralizadas. Como não foi observada a formação de nenhum outro pico entre os comprimentos de onda analisados, infere-se que não ocorreu rearranjo das aminas e formação de outros compostos similares, nem produtos de auto-oxidação.

Santos e Corso (2014) sugeriram os possíveis subprodutos gerados a partir da quebra das ligações azo do corante que aqui apresentou maior taxa de degradação, o triazo DB71. Os autores sugerem que aminas com dois anéis aromáticos, aminas com grupo sulfônico e aminas com base de naftaleno podem ser formadas a partir da degradação desse corante. Menezes (2017) também sugeriu os compostos resultantes diretamente da clivagem redutiva das ligações azo do DB22 e apresentou aminas com as mesmas características sugeridas por Santos e Corso (2014), além de aminas monocíclicas mais simples.

Figura 21-Varreduras espectrofotométricas UV-Vis para final da fase anóxica (—) e aeróbia (-----) para o experimento com os corantes (a) RO4 (■), (b) RB5 (■), (c) DB71 (■), (d) DB22 (■).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

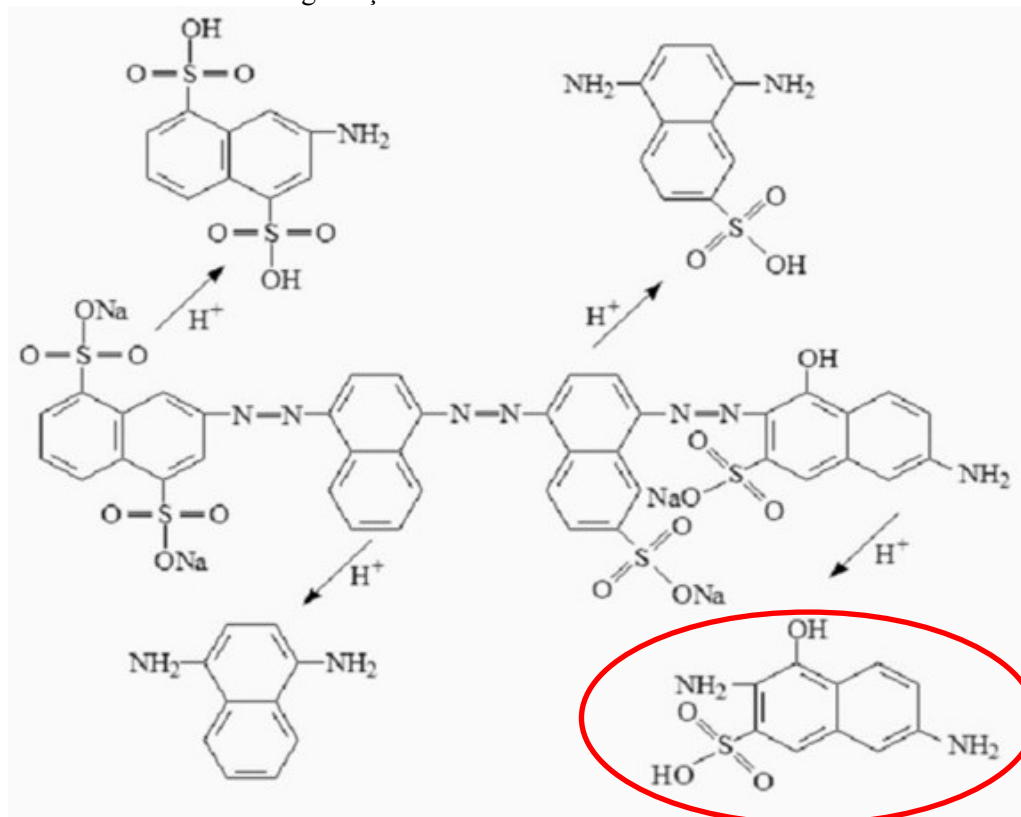
Ainda quanto a DB22, Amorim (2018) a partir de análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ionização e dessorção a laser assistida por matriz em

espectrômetros de massa - MALDI-ToF, as amostras antes e depois da degradação do corante por bioeletrólise indicaram formação de sub-produtos de menor massa molecular e com indicativos de aminas aromáticas. Para a primeira análise a autora observou aumento das bandas de absorção (em 1070, 974, 845 e 542 cm^{-1}) indicando que ocorreu uma mudança na estrutura do corante, sendo essas bandas características de ligações N-H, de aminas formadas após o processo de bioeletrólise.

O MALDI-ToF corrobora essa idéia, através da relação massa/carga dos íons, a análise antes da eletrólise apresentou relação massa carga elevada (1083, 656, 483, 444, 415), enquanto o espectro de resíduo do corante (após a eletrólise) mostra picos com valores de m/z bastante inferiores (261, 231, 203, 150, 38) ao espectro de massa do corante. Esses picos podem ser devido a presença de compostos aromáticos simples substituídos com grupos NH_2 e OH (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Popli e Patel (2015) fizeram uma revisão da degradação das aminas sob condições aeróbias e relataram que segundo os autores estudados, as aminas aromáticas com base de naftaleno eram parcialmente degradadas ou resistentes à degradação mesmo aerobiamente. Por outro lado, a maioria das aminas mais simples, formadas apenas por benzeno, geralmente apresentavam remoção completa. Além de apresentar conclusões similares a essa Tan *et al.* (2005) também haviam observado que aminas com grupamentos sulfônicos (mesmo que com base de benzeno) também apresentavam maior resistência a biodegradação aeróbia. No presente trabalho, portanto, é possível que as aminas 2-7-diamino-3-hidróxinaftaleno-1-sulfonato, resultantes da clivagem redutiva do DB71 (Figura 22 – em vermelho) tenham sido as que não foram degradadas mesmo aerobiamente.

Figura 22- Esquema da clivagem redutiva do DB71 proposto por Santos e Corso (2014), com destaque para a amina mais resistente a degradação aeróbia 2-7-diamino-3-hidróxinaftaleno-1-sulfonato.



4.1.6 Comportamento dos corantes em todas as fases operacionais

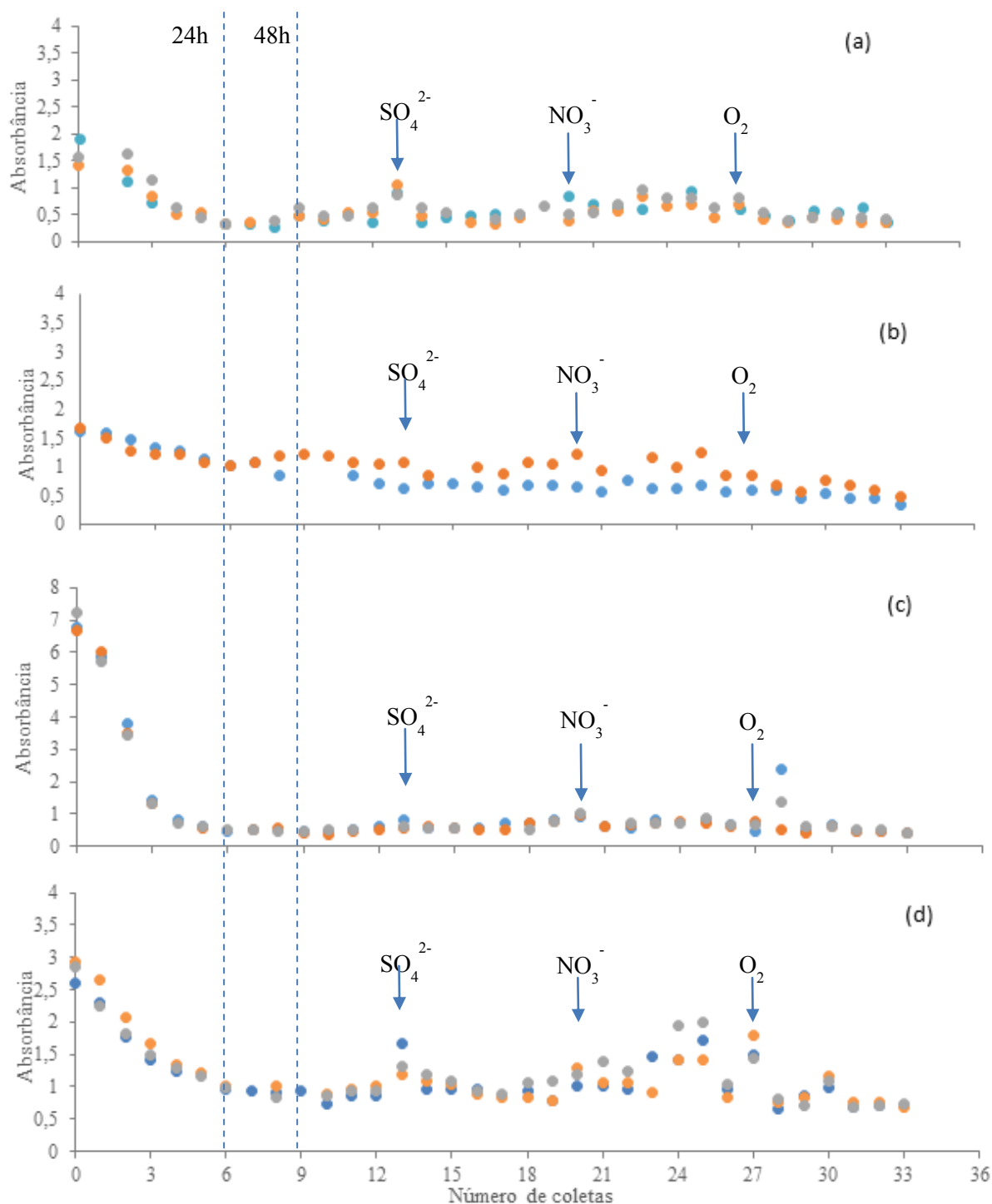
Durante todas as fases experimentais foram coletados os valores das absorbâncias no comprimento de onda em que cada corante absorve luz. A Figura 23 mostra o comportamento de cada corante ao longo do tempo operacional, com o destaque para o momento da adição dos aceptores (sulfato, nitrato e oxigênio) indicado pelas setas azuis. Os três pontos com coloração diferente nos gráficos representam as triplicatas de cada reator. O sistema com corante diazo RB5 operou apenas em duplicata. O eixo X dos gráficos não apresenta a escala de tempo e sim de coletas realizadas, com o intuito de visualizar melhor o comportamento das réplicas de forma mais espaçada.

O comportamento nas primeiras 28 h foi discutido no item 4.1.1. Merece destaque o comportamento do reator contendo DB71 (Figura 23c) que ao longo de todo o experimento apresentou a maior uniformidade entre as três triplicatas. RB5 (Figura 23b) inicialmente se observou similaridade entre as réplicas, mas depois das primeiras 24h os reatores divergiram bastante em comportamento.

Como já mencionado, o decaimento da absorbância no começo do experimento indica a máxima degradação do corante nas primeiras 28h. A exceção do diazo RB5 (Figura 23b) que apresentou menor eficiência nesse período, mas continuou sendo degradado até o final do experimento, inclusive durante a fase aerada.

Nos gráficos é observado para os corantes RO4 (Figura 23a) e DB22 (Figura 23d) um discreto aumento na absorbância no comprimento de onda de absorção de luz dos corantes ao adicionar o sulfato, enquanto em RB5 esse aumento foi observado em uma das réplicas mesmo antes da adição do sulfato, não tendo o RB5 sido muito influenciado pela adição de sulfato. Quando o nitrato foi adicionado parece que a perturbação é comum a todos os sistemas, com o aumento mais claro da absorbância, novamente para RO4 e DB22. Por fim, a adição do oxigênio parece só influenciar no aumento da absorbância em RO4 e DB22 apenas no dia da adição e depois esses compostos voltam a ser degradados. DB71 (Figura 23c) foi o corante que apresentou menor influência quanto a adição dos aceptores, apesar de um discreto aumento quando da adição do nitrato.

Figura 23- Absorbância das triplicatas 1(●), 2(○), 3(●) para cada corante RO4(a), RB5(b), DB71(c), DB22 (d) nos comprimentos de onda 489, 580, 586 e 476 nm, respectivamente, ao longo das fases operacionais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar da descoloração observada em condições anaeróbias, as aminas aromáticas formadas após posterior contato com oxigênio (livre ou combinado em sulfato e nitrato) mesmo em concentrações baixas podem sofrer auto-oxidação, e por vezes formar novos

compostos que podem absorver luz no espectro visível (JONSTRUP *et al.*, 2011; NÖRTEMANN *et al.*, 1986). Esse fenômeno acontece mais rápido que a degradação das aminas aromáticas (TAN *et al.*, 1999). Apesar dos estudos reportarem que o oxigênio é o fator determinante para ocorrer a auto oxidação, nesse trabalho foi observado comportamento semelhante quando adicionado aceptores alternativos, como o nitrato e o sulfato. E logo em seguida foi observada degradação dos compostos autooxidados, observados pela diminuição da absorbância após a adição dos aceptores.

Outro ponto que merece melhor atenção é a degradação do corante RB5 (Figura 23b) que continuou mesmo em condições aeróbias, com comportamento cinético inclusive similar ao da etapa anaeróbia, atingindo seu menor valor durante todo o experimento. A degradação do corante ainda nessa fase indica que o oxigênio não atrapalhou a quebra das moléculas do corante, uma vez que em sistemas micro-aerados bactérias estritamente anaeróbias, anaeróbias facultativas e microaerofílicas podem coexistir no mesmo meio (FRANCISCON *et al.*, 2009). Além disso, os sub-produtos das aminas degradadas aerobiamente podem ter funcionado como fonte de carbono externa, ativando micro-organismos antes não participantes do processo.

4.2 Resultados experimento B

Nesse experimento, a anilina e o ácido sulfanílico foram os compostos alvos adicionados desde o começo do experimento.

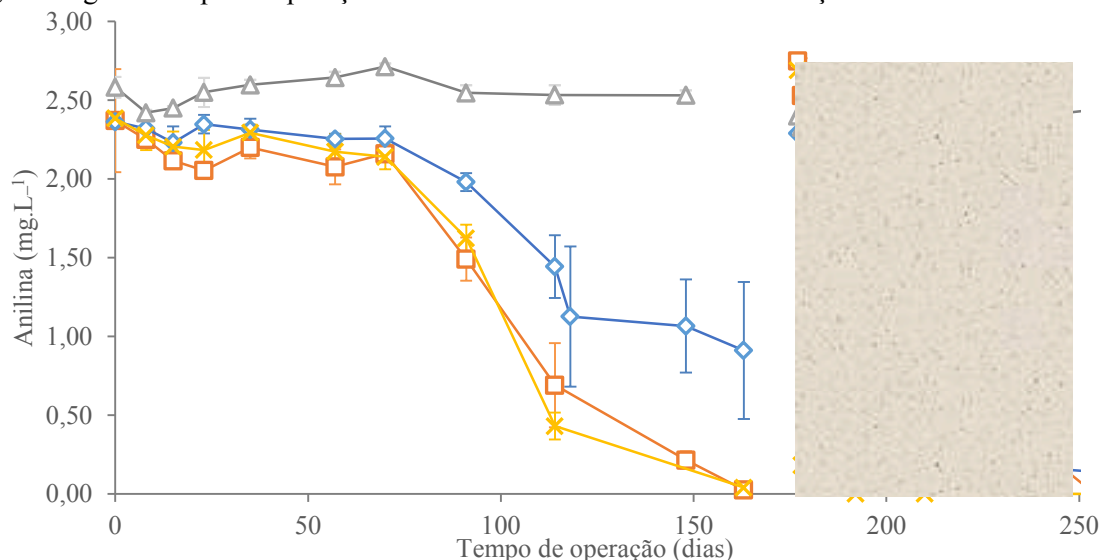
4.2.1 Degradação da anilina e do ácido sulfanílico

A concentrações medida após a primeira adição foi de $2,50 \pm 0,16$ e mg/L de anilina. A Figura 24 apresenta o comportamento da degradação desses compostos medida pela concentração média das triplicatas que representam cada condição (M1, M2, M3 e M4), ao longo do período de operação.

Foram necessários cerca de 90 dias de operação para que fosse observada alguma diminuição da concentração da anilina pela primeira vez (Figura 24). No dia 163 as concentrações desse composto atingiram valores próximo de zero para os microcosmos completamente anaeróbios (M2 - controle metanogênico) e os anóxicos com sulfato comoceptor (M3), apresentando eficiências de remoção de $98,40 \pm 0,05$ e $98,32 \pm 0,02\%$,

respectivamente. A triplicatas da condição anóxica com nitrato (M4) apresentaram remoção de $61,47 \pm 18,33\%$ de anilina para esse mesmo intervalo de tempo. A triplicata abiótica não apresentou redução representativa da concentração de anilina durante o período observado, o que apoia a degradação biológica dos outros sistemas.

Figura 24-Concentração da anilina em cada microcosmo que representa uma condição experimental: M1, abiótico (Δ), M2, controle anaeróbico ($\square$), M3, anóxico com nitrato ($\diamond$), M4, anóxico com sulfato ($\times$), ao longo do tempo de operação. A área com hachura indica nova adição de anilina.



Fonte: Elaborado pela autora.

Quando foi observada degradação completa de anilina em qualquer dos microcosmos foi realizada uma nova adição desse composto na mesma concentração inicialmente testada, para confirmar a ocorrência da degradação biológica. A parte com hachura da Figura 24 apresenta a degradação da anilina proveniente da segunda adição (a partir do dia 177). Novamente, a anilina foi degradada na presença de nitrato, de sulfato e sob condições anaeróbicas, mas em um intervalo de tempo menor quando comparado com a primeira alimentação, que apresentou fase lag de 70 dias. Isso é justificado pela adaptação microbiana às condições operacionais. O reator abiótico mais uma vez apresentou relativa estabilidade em relação a concentração de anilina.

No estudo do comportamento cinético, os dados para a degradação da anilina proveniente da primeira alimentação indicaram melhor ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (Tabela 9). Dentre as condições analisadas o microcosmo anóxico com sulfato apresentou maior inclinação da reta e por conseguinte maior velocidade de degradação ($k_1=0,0405 \text{ d}^{-1}$), seguido da condição completamente anaeróbia ($k_1=0,0359 \text{ d}^{-1}$), posteriormente, o reator anóxico com nitrato ($k_1=0,0102 \text{ d}^{-1}$). Pela análise desses dados a

degradação da anilina nesse caso, pode não ter relação direta com o tipo de acceptor utilizado, há indicativos de que o sulfato e o nitrato não funcionaram como aceptores de elétrons da anilina. O resultado esperado de acordo com a eletronegatividade dos aceptores seria o de que o microcosmo com nitrato apresentasse maior facilidade de degradação da anilina, depois o com sulfato, depois o anaeróbico que não apresenta qualquer tipo de acceptor, como relatado por Sun *et al.*, (2005). Esses autores avaliaram a degradação de anilina em baixas concentrações (6 – 600 µg/L) e observaram ausência de fase-lag para microcosmos com nitrato como acceptor, fase-lag de 37 e 100 dias para microcosmo com sulfato e anaeróbico sem aceptores, respectivamente.

Tabela 9- Ajuste cinético para a degradação de anilina nos microcosmos M2, M3, M4 para a primeira e segunda adição de anilina.

	Constante Cinética	M2	M3	M4
1ª adição de anilina	$k_1(\text{dia}^{-1})$	0,0359	0,0405	0,0102
	R^2	0,9001	0,9589	0,9196
2ª adição de anilina	$k_1(\text{dia}^{-1})$	0,0595	0,2972	0,0205
	R^2	0,9433	0,9626	0,9836

Fonte: Elaborada pela autora.

Na segunda adição de anilina, a triplicata M3 chama atenção pela eficiência de remoção de $93,26 \pm 0,46\%$ de anilina em 24 h após a realimentação (Figura 24) e, atingiu concentração próxima de zero em uma semana. Já a degradação da anilina para os microcosmos M4 aconteceu de forma mais lenta e precisou de 73 dias, contados a partir da segunda adição, para atingir concentrações próximas de zero novamente. No reator anaeróbico (M2) a anilina também foi degradada mais lentamente com comportamento mais próximo a condição operacional com nitrato. A análise cinética indicou melhor ajuste dos parâmetros também para primeira ordem (Tabela 9), na segunda adição. O coeficiente de inclinação da reta confirma a maior velocidade de degradação para M2, M3 e M4, quando comparada a primeira adição, apresentando velocidade de degradação 1,7, 7,3 e 2 vezes maior, respectivamente.

Quanto ao ácido sulfanílico, até o momento da escrita deste documento, não foi constatado indícios de diminuição de sua concentração em nenhuma das condições testadas. Pereira *et al.* (2011) também não constataram degradação do ácido sulfanílico operando reatores contínuos com anilina e ácido sulfanílico, utilizando uma mistura de ácido graxos voláteis (AGVs) como doadores primários de elétrons e nitrato e/ou nitrito como possíveis

aceptores, apesar de a concentração das aminas ter sido 10 vezes maior do que a utilizada neste trabalho.

Em relação ao ácido sulfanílico, pouco sobre sua degradação biológica é conhecido, mas sabe-se da dificuldade de degradação dessa molécula pela presença do grupo sulfônico que dificulta a passagem deste tipo de molécula através das membranas bacterianas (CARVALHO *et al.*, 2008). Tan *et al.* (2000) também reportam ausência de degradação para esta molécula, apesar de estudo mais recente do mesmo grupo de pesquisa (TAN *et al.*, 2005) reportar sucesso utilizando condições aeróbias, com somente dois isômeros deste composto (2- e 4- amino-benzenosulfônico) tendo sido mineralizados utilizando inóculos já adaptados a efluentes com aminas sulfonadas.

4.2.2 Comportamento iônico e da fonte externa de carbono

A utilização de aceptores alternativos de elétrons foi discutida neste trabalho em itens específicos para nitrato e sulfato, como indicados nos itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2 a seguir.

4.2.2.1. Sulfato

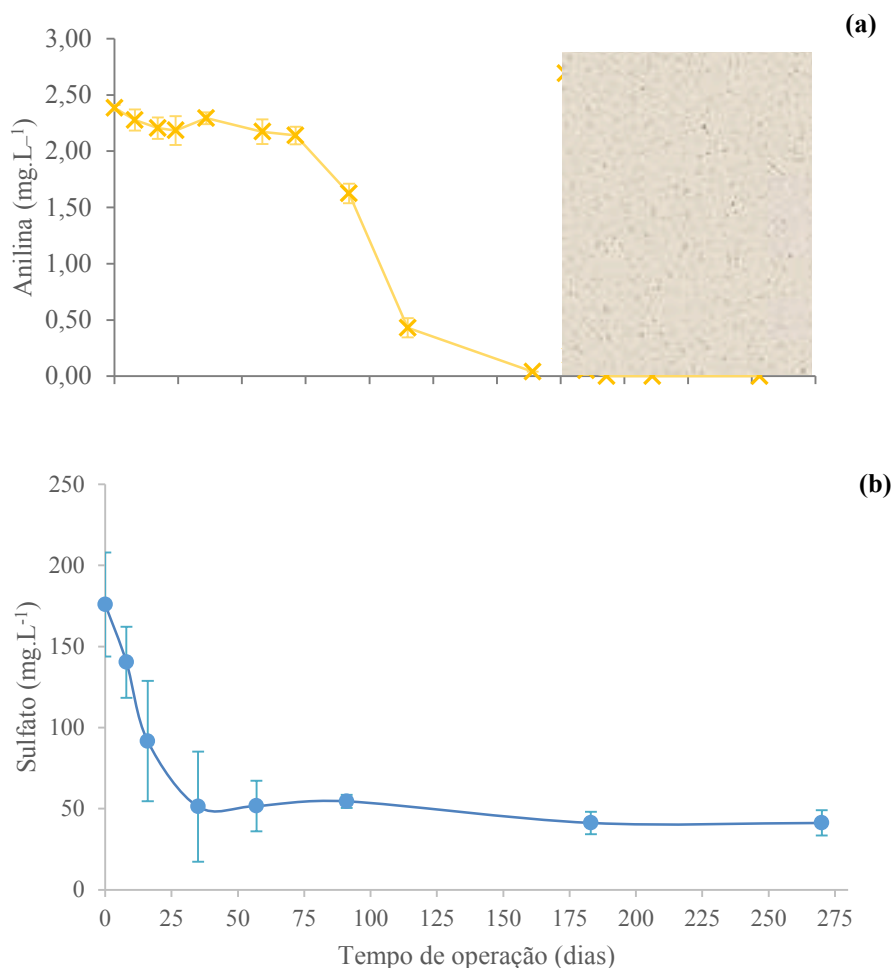
O comportamento dos íons como aceptores de elétrons foi analisado juntamente com a degradação da anilina. É importante lembrar que o sulfato comoceptor de elétrons foi adicionado somente no início do experimento (microcosmo M3) e sua degradação foi avaliada ao longo do tempo (Figura 25), sem que fosse notado até a escrita desse documento concentrações próximas de zero para esse composto. Por outro lado, quando nitrato foi oceptor de elétrons utilizado (microcosmo M4) houve consumo completo desse composto após 48h (Figura 25). Nova adição de nitrato foi efetuada, seguida por consumo completo. Esse comportamento do nitrato comoceptor se repetiu ao longo do experimento, mesmo na ausência de fonte orgânica de fácil degradação (microcosmo M4).

A Figura 25 indica o comportamento da anilina (a) e do sulfato (b) para o microcosmo M3. A concentração média medida do sulfato para as triplicatas no início do experimento foi de $175,83 \pm 37,07 \text{ mg.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} , e como é possível observar a degradação do sulfato aconteceu antes mesmo da degradação da anilina. Até o 57º dia, 70,6 % de sulfato já havia sido consumido e a anilina ainda apresentava indicativos de fase-lag sem indícios de degradação. Por volta do dia 91 de fato, pode se observar diminuição da concentração de

anilina, mas a concentração de sulfato diminuiu mais lentamente até o dia 100 e se manteve aproximadamente constante até a constatação da degradação de anilina.

O consumo inicial do sulfato (até o dia 35— Figura 25b) sem consumo de anilina (Figura 25a) indica que a anilina não foi utilizada como doadora de elétrons/fonte de carbono para redução de sulfato. Algum outro doador de elétrons foi utilizado pelas BRS para degradação de 124,57 mg/L de sulfato. Teoricamente, considerando que cada mol de sulfato precisa de 8 mols de elétrons para ser reduzido a sulfeto (0,67 g de O_2 para cada 1 g de SO_4^{2-}), a DQO requerida para tal remoção de sulfato é 83,46 mg $O_2.L^{-1}$. A endogenia do lodo é uma das possibilidades, as BRS dão preferência a fonte de carbono menos complexa para degradação. Outra possibilidade seria a existência de matéria orgânica residual acumulada no lodo, uma vez que o lodo é proveniente de tratamento anaeróbio de efluente têxtil utilizando amido e etanol como fonte de carbono, e não foi lavado, além disso, também podem estar presentes subprodutos resultantes do pós-tratamento do efluente e, por se tratar de moléculas alvos mais fáceis de degradação, podem ter sido a rota preferencial das BRS.

Figura 25-Concentração média da anilina (×) e do sulfato (●) para os microcosmos M3 (anóxico com sulfato).



Fonte: Elaborado pela autora.

A degradação de anilina se iniciou com 91 dias de operação e foi consumida segundo cinética de primeira ordem, com coeficiente de $0,0405 \text{ d}^{-1}$. Após a segunda adição de anilina não ocorreu consumo do sulfato enquanto, a anilina foi degradada a uma taxa de $0,2972 \text{ d}^{-1}$, corroborando a ideia de que o sulfato não funcionou como aceptor de elétrons para degradação desse composto, entretanto produtos derivados do sulfato podem ter funcionado como os aceptores nessa rota, como o tiosulfato.

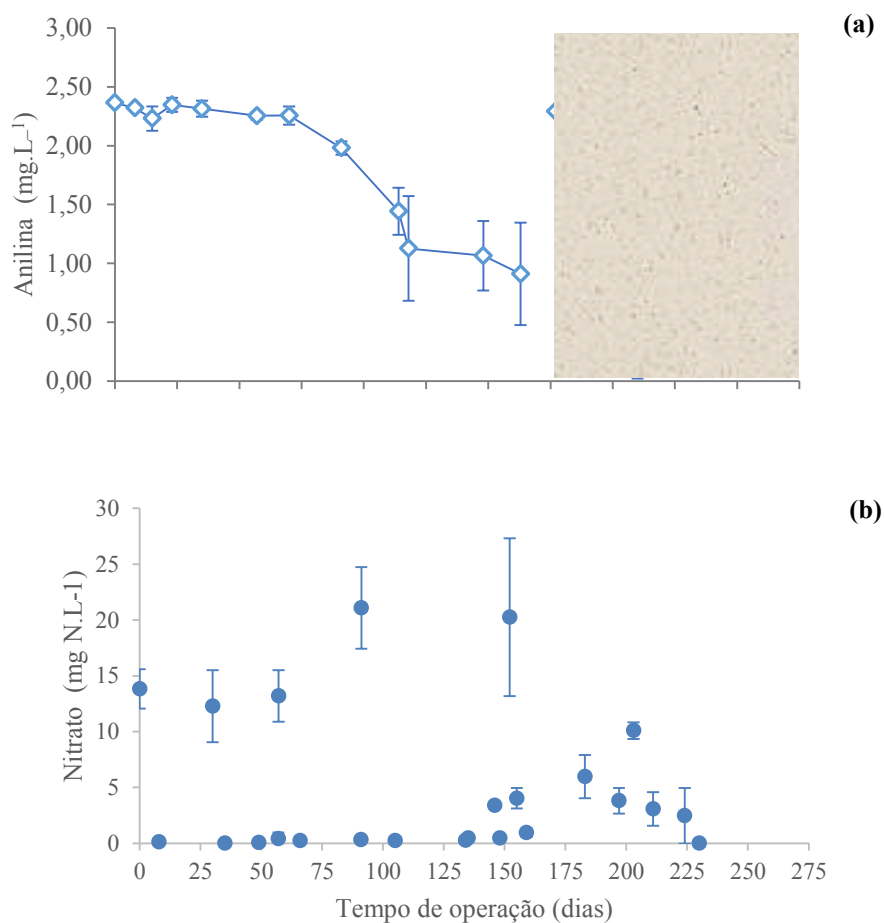
4.2.2.2.Nitrato

Como anteriormente mencionado, o comportamento do nitrato se diferenciou do sulfato. A concentração medida após a adição $13,33 \pm 2,17 \text{ N-NO}_3^-/\text{L}$ foi completamente consumida em um intervalo médio de 7 dias, toda vez que era adicionado nitrato. A partir de então foi observado que a concentração adicionada precisou de um maior intervalo de

tempo maior para ser consumida atingindo valores próximos de zero em 15 dias. A concentração média do nitrato nos microcosmos M4 está indicada na Figura 26b, bem como a degradação de anilina em separado para essa triplicata (Figura 26a).

A repetição do comportamento desse acceptor ao longo do experimento indica que a redução desse composto não está associada a degradação da anilina diretamente, como foi constatado no caso do sulfato. E as possibilidades de qual fonte de carbono pode ter sido utilizada para esse processo foi discutido no item 4.2.2.1.

Figura 26- Concentração média da anilina ($\diamond$), do nitrato ($\bullet$) para os microcosmos M4.



Fonte: Elaborado pela autora.

5. CONCLUSÕES

Os corantes apresentaram comportamentos diferentes quanto a remoção da cor, entre si, entretanto pouca diferença quanto a remoção de matéria orgânica como fonte de carbono para a degradação desses corantes. Foi observado, o comportamento cinético não teve ligação direta com a quantidade de ligações azo, mas com partes da estrutura de cada corante. No âmbito da cinética de degradação dos corantes, o corante com máxima velocidade de degradação foi o triazo DB71 ($k_1=0,236 \text{ h}^{-1}$), seguido do monoazo RO4 ($k_1=0,124 \text{ h}^{-1}$), tetra-azo DB22 ($k_1=0,090 \text{ h}^{-1}$) e diazo RB5 ($k_1=0,040 \text{ h}^{-1}$). Quanto as aminas aromáticas, foi observada formação desses compostos a medida em que cada corante foi degradado, apresentando subprodutos diferentes para cada corante, de acordo com o comprimento de onda em que foi observado formação de picos. Há indícios de que somente foram degradadas na presença de oxigênio, e osulfato e nitrato não funcionaram como aceptores de elétrons para essa rota de degradação, tendo sido consumidos utilizando matéria orgânica de mais fácil degradação que as aminas como fonte de carbono.

Para os objetivos específicos propostos neste estudo, conclui-se que:

- a) Avaliar a transformação anaeróbia de corantes com diferentes quantidades de ligações azo utilizando melaço como doador de elétrons, além de acompanhar o acúmulo de aminas aromáticas

A degradação dos corantes não pôde ser relacionada a quantidade de ligações azo presente em cada corante, tampouco com o peso molecular. Presumi-se que o grupo ligante a cada molécula de corante e sua simetria influencia diretamente na degradabilidade deste, confirmando o que é reportado na literatura. Os dados apontam para a confirmação da hipótese de que o corante contendo o grupo ligante triazina (RO4 – eficiência de remoção 79,81%) são mais difíceis de ser degradados, enquanto corantes com grupos sulfônicos (DB71 – eficiência de remoção 92,37%) são descoloridos mais facilmente. Quanto ao melaço, o comportamento da degradação dessa MO apresentou similaridade de remoção entre os quatro corantes, 97,4, 96,9, 97,56 e 97,22%, para RO4, RB5, DB71 e DB22, respectivamente. Para todos os corantes foi possível observar formação de compostos como sub-produtos da degradação que absorvem luz em 247 e 291 nm pós degradação de RO4, 261 nm pós degradação de RB5, 245

e 290 nm pós degradação de DB71 e 290 nm pós degradação de DB22, comprimentos de onda próximos aos que as aminas absorvem luz, indicando possível formação desses compostos.

- b) Avaliar a degradação das aminas aromáticas, resultantes da degradação dos corantes mono, di, tri e tetra-azo, utilizando nitrato, sulfato e oxigênio como aceptores de elétrons;

Ainda quanto ao experimento A, apesar da utilização de nitrato e sulfato na fase anóxica, somente na fase aeróbia foi observada notória degradação das aminas formadas produzidas pela transformação dos corantes. A concentração de nitrato e sulfato adicionada não funcionou como aceptores de elétrons para essa rota de degradação. Talvez pela presença de outros substratos mais sensíveis a degradação, sendo utilizados como fonte de carbono preferencial na rota de degradação dos aceptores. Vale salientar que no momento da adição desses aceptores ao sistema houve aumento da absorbância considerável para alguns dos corantes RO4 e DB22, caracterizando auto-oxidação desses compostos.

- c) Avaliar a conversão de representantes simples das aminas aromáticas, como a anilina, em condições anaeróbias, de redução de nitrato e de redução de sulfato.

Para o experimento B, quanto a degradação da anilina foi observada após um período de fase-lag de 70 dias, enquanto que o ácido sulfanílico também adicionado a esses reatores não apresentou indícios de degradação, devido a maior complexidade da molécula que a torna mais difícil de penetrar na célula. Quanto a influência dos aceptores externos de elétrons adicionados aos microcosmos, apesar da redução do sulfato e do nitrato não ter apresentado relação com a degradação da anilina, a velocidade de degradação dessa amina aromática apresentou valores diferentes para M2, M3 e M4. O microcosmo com nitrato (M3) o apresentou maior velocidade, para a primeira adição de sulfato ($k_1=0,0405 \text{ dia}^{-1}$), seguindo do anaeróbio ($k_1=0,0359 \text{ dia}^{-1}$) e do anóxico com nitrato ($k_1=0,0205 \text{ dia}^{-1}$), contrariando o que era esperado segundo a literatura caso o nitrato tivesse funcionado comoceptor preferencial.

REFERÊNCIAS

- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2018. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> >. Acesso em: 12/04/2018.
- ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, 2014. v. 5, p. 406-414.
- AMARAL, F. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. **Bioresource Technology**, 2014. v. 163, p. 364–369.
- AMORIM, S. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. **Clean – Soil, Air, Water**, 2013. v. 41, n. 9 p, 928–933.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.
- APOSTOL, L. C.; PEREIRA, L.; PEREIRA, R.; GAVRILESCU, M.; ALVES, M. M. Biological decolorization of xanthene dyes by anaerobic granular biomass. **Biodegradation**, 2012, v.23, p.725-737.
- ARAÚJO, S. P. Tratamento biológico de efluente têxtil com alto teor de sulfato e de salinidade. 75 p. **Tese (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2017.
- ARORA, P. K. Bacterial degradation of monocyclic aromatic amines. **Frontiers of Microbiology**, 2015, v.6, p. 820.
- BAAN, R.; STRAIF K.; GROSSE Y. Carcinogenicity of some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. **The Lancet Oncology**, 2008. v. 9, n. 4, p. 322–323.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial Decolorization of Textile-Dye- Containing Effluents: A Review. **Bioresource Technology**, 1996. v. 58, Issue 3, p. 217.
- BARSING, P.; TIWARI, A.; JOSHI, T.; GARG, S. Application of a novel bacterial consortium for mineralization of sulphonated aromatic amines. **Bioresource technology**, 2011. v. 102, n. 2, p. 765–771.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. 2ª Edição. CETESB/SINDTÊXTIL, 2009.

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

BOTHE, H.; JOST, G.; SCHLOTTER, M.; WARD, B.B.; WITZEL, K. Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. **FEMS Microbiology Reviews**, 2000. v. 24, p. 673-690.

BOURAIE, M.; DIN, W.S. Biodegradation of Reactive Black 5 by *Aeromonas hydrophila* strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, 2016, v.26, issue, 5, p.209-216.

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

BROWN, D., LABOUREUR, P. The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. **Chemosphere**, 1983. v. 12, p. 405 e 414.

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

CARVALHO, M., PEREIRA, C., GONÇALVES, I., PINHEIRO, H., SANTOS, A., LOPES, A., FERRA, M. Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, v. 62, p. 96 - 103.

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

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

CHAGAS, M. A. Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químicos e biológico. 85 p. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2009.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Norma Técnica Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos Industriais. CPRH Nº 2.001 2003. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/normas-cprh-2001.pdf>>. Acesso em: 21/05/2018.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. Recife: CPRH/GTZ.2001.125p. 2001. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/roteiro-textil.pdf>>. Acesso em: 13/05/2018.

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

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

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

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

DE MENEZES, O. L. M P. F. Influência da microaeração descontínua sobre a remoção de cor e matéria orgânica de efluentes contendo corante azo. 71 p. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2017.

DEBRUIN, L.; JOSEPHY, P. Perspectives on the chemical etiology of breast cancer. **Environmental Health Perspectives**, 2002. v.110, p. 119–128.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, 2007. v.98, n. 12, p. 2369-2385.

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

EDWARDS, E. A.; GRBIC-GALIC, D. “Anaerobic Degradation of Toluene and o-Xylene by a Methanogenic Consortium,” **Applied and Environmental Microbiology**, 1994. v. 60, n. 1, p. 313-322.

FERNÁNDEZ, A.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. **Biochemical Engineering Journal**, 2005. v. 26, n. 1, p. 22-28.

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

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

FORGACS, E.; CSERHÁTIA, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, **Environment International**, 2004, v.30, p. 953 – 971.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; SILVA, I.S.; CAVACO-PAULO, A.; DURRANT, L.R. Microaerophilic-aerobic sequential

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

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

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

HUANG, J.; LING, J.; KUANG, C.; CHEN, J.; XU, J.; LI, Y. Microbial biodegradation of aniline at low concentrations by Pigmentiphaga daeguensis isolated from textile dyeing sludge, **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2018, (in press).

HYUNG-YELL; K.; JEROME, J.K.; KYE-HEON, O. Characterization of a strain HY99, a Nobel microorganism capable of aerobic and anaerobic degradation of aniline. **FEMS Microbiology Letters**, 2000. v. 190, p. 215–221.

IEMI. **Inteligência de mercado**. <<http://www.iemi.com.br/em-janeiro-vestuario-produziu-53-mais/>> Acesso em: 12/04/2018.

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

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Sequential anaerobic–aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. **Desalination**, 2011. v. 280, p. 339–346.

KAHNG, H. Y.; KUKOR, J. J.; OH, K. H. Characterization of strain HY99, a novel microorganism capable of aerobic and anaerobic degradation of aniline. **FEMS Microbiology Letters**, 2000. v. 190, p. 215–221.

KARCI, A. 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**, 2014. v. 99, p. 1–18.

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

KUDLICH, M.; BISHOP, P. L.; KNACKMUSS, H. J.; & STOLZ, A. Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 1996 v. 46(5–6), p. 597–603.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York, 1999.

LIAMLEAM W.; ANNACHHATRE A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, 2007. v. 25, p. 452–463

LIANG, X.; DEVINE, C.E.; NELSON, J.; LOLLAR, B.S.; ZINDER, S.; EDWARDS, E.A. Anaerobic Conversion of Chlorobenzene and Benzene to CH₄ and CO₂ in Bioaugmented Microcosms. **Environmental Science & Technology**, 2013. v.47, p. 2378-2385.

LIBRA, J.A.; BORCHERT, M.; VIGELAHN, L.; STORM, T. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. **Chemosphere**, 2004, v.56, p. 167-180.

MADIGAN, T. M.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10a edição, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

MARCELINO, D. M. S. Remoção de corante azo em reator anaeróbico com zona micro-aerada. 110 p. **Tese (Doutorado)**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

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

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

O'NEILL, F.J.; BROWNLEY-CHALLENGER, K.C.; GREENWOOD, R.J.; SKNAPP, J.S. Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial wastewater. **Water Research**, 2000. v. 34, p. 4397-4409.

ONG, S. A., TOORISAKA, E., HIRATA, M., & HANO, T. Treatment of azo dye Orange II in a sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. **Environmental Chemistry Letters**, 2005, v. 2(4), p. 203–207.

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

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

PEREIRA, R.; PEREIRA, L.; VAN DER ZEE, F. P.; ALVES, M. M. Fate of aniline and sulfanilic acid in UASB bioreactors under denitrifying conditions. **Water research**, 2011. v. 45, p. 191 – 200.

PEREIRA, R.; PEREIRA, L.; VAN DER ZEE, F.P.; ALVES, M. M. Fate of aniline and sulfanilic acid in uasb bioreactors under denitrifying conditions. **Water research**, 2011. v. 45, n. 1, p. 191–200.

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

PIOLATTO, G.; NEGRI.; VECCHIA, E.; PIRA, E.; DECARLI, A.; PETO, J. Bladder cancer mortality of workers exposed to aromatic amines: an updated analysis. **British Journal of Cancer**, 1991. v. 63, n. 3, p. 457–459.

PIRA, E., PIOLATTO, G., NEGRI, E., ROMANO, C., BOFFETTA, P., LIPWORTH, L. Bladder cancer mortality of workers exposed to aromatic amines: a 58-year follow-up. **Journal of the National Cancer Institute**, 2010. v. 102, p. 1096–1099.

POPLI, S.; PATEL, U.D.; Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2015. v.12, p. 405-420.

RAZO-FLORES, E., DONLON, B.A., FIELD, J.A., LETTINGA, G. Biodegradability of N-substituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge. **Water Science and Technology**, 1996. v. 33, p. 47 e 57.

ROS, M. Denitrification kinetics in a active sludge system. **Water science technology**, 1995. v. 32, p. 323-330.

SANTOS, E.O. Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil, 2006.

SANTOS, G.; CORSO, C. Comparative analysis of azo dye biodegradation by *Aspergillus oryzae* and *Phanerochaete chrysosporium*. **Water Air Soil Pollut**, 2014. v. 225 p. 2026-2037.

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

SEBRAE. **Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do Agreste**. 2013. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Estudo%20Economico%20do%20APL%20de%20Confeccoes%20do%20Agreste%20-%20%2007%20de%20MAIO%202013%20%20docx.pdf>>. Acesso em: 02/06/2018.

SCHNELL, S.; BAK, F.; PFENNIG, N. Anaerobic degradation of aniline and dihydroxybenzenes by newly isolated sulfate-reducing bacteria and description of *Desulfobacterium anilini*. **Archives Microbiology**, 1989. v. 152, p. 556- 563.

SCHNELL, S.; SCHINK, B. Anaerobic aniline degradation via reductive deamination of 4-aminobenzoyl-CoA in *Desulfobacterium anilini*. **Archives Microbiology**, 1991. v. 155, p. 183-190.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4.P. Ped. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1980.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7ed. John Wiley & Sons, Universidade da Califórnia, ISBN 0471393622, 9780471393627

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. **Organic chemistry**. 8ed. 2004

SPONZA, D.T.; ISIK, M. 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**, 2004. B114, p. 29–39.

STELLMAN, J. (ed.). “Aromatic Amino Compounds,” in **Encyclopaedia Occupational Health and Safety**, 1998, 4th Edn, Vol. IV (Genewa: International Labour Office), p. 104.94–104.118.

SUDHA, M.; SARANYA, A.; SELVAKUMAR, G., & SIVAKUMAR, N. Microbial degradation of azo dyes: a review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 2014. v. 3, n. 2, p. 670-690.

SUDHA, M.; SARANYA, A.; SELVAKUMAR, G., & SIVAKUMAR, N. Microbial degradation of azo dyes: a review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 2014. v. 3, n. 2, p. 670-690.

SUN, W.; ZHANG, C.; CHEN, J.; ZHANG, B.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; CHEN, L. Accelerating biodegradation of a monoazo dye Acid Orange 7 by using its endogenous electron donors. **Journal of Hazardous Materials**, 2017. v. 324, p. 739-743.

TAN, N. C. G.; BORGER, A.; SLENDER, P.; SVITELSKAYA, A.V.; LETTINGA, G.; FIELD, J.A. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and aerobic reactor. **Water Science and Technology**, 2000, v. 42, p. 337–344

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

TAN, N.C.G., FIELD, J.A. Biodegradation of sulfonated aromatic compounds. In: **Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering**. IWA Publishing, London, 2005, p. 377 e 392.

TAKEO, M.; OHARA, A.; SAKAE, S.; OKAMOTO, Y.; KITAMURA, C.; KATO, D. *et al.* Function of a glutamine synthetase-like protein in bacterial aniline oxidation via γ -glutamylanilide. **Journal of bacteriology**. 2013. v. 195, p. 4406–4414.

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

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

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. **Water Research**, 2005, v. 39, p. 1425–1440.

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

VAZQUEZ-RODRÍGUEZ, G.A., BELTRAN-HERNANDEZ, R.I., LUCHO-CONSTANTINO, C.A., BLASCO, J.L. A method for measuring the anoxic biodegradability under denitrifying conditions. **Chemosphere**, 2008. v. 71, p. 1363-1368.

VÀZQUEZ-RODRÍGUEZ, G.A., BELTRÁN-HERNÁNDEZ, R.I., LUCHO-CONSTANTINO, C.A., BLASCO, J.L. A method for measuring the anoxic biodegradability under denitrifying conditions. **Chemosphere**, 2008 v. 71, p. 1363-1368.

WU, Y.-G., HUI, L., LI, X., ZHANG, Y.-Z., ZHANG, W.-C. Degradation of aniline in Weihe riverbed sediments under denitrification conditions, 2007. **Journal of Environmental Science and Health**. part A 42, p. 413-419.

YEMM E.W. and WILLIS A.J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. **Biochemical Journal**, 1954. v. 57, n. 3, p. 508-14.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, São Paulo, 2011. v. 29, n. 174, p. 61-64.