



II-407 - AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ESTRUTURA/ATIVIDADE E DO EFEITO DE MEDIADORES REDOX NA DESCOLORAÇÃO REDUTIVA DE CORANTES AZO E ANTRAQUINÔNICOS SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS

Mayara Carantino Costa

Engenheira Civil. Mestre em Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutoranda no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC, área de concentração em Saneamento Ambiental.

Glaydson Leandro Farias Mendonça

Bacharel em Química. Mestrando em Físico-Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

PhD em Saneamento Ambiental pela Universidade de Wageningen, Holanda. Professor Adjunto II do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza, Ceará, Brasil. CEP: 60451-970 - Tel: +55 (85) 3366-9490 - Fax: +55 (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br.

RESUMO

Existe uma relação entre a estrutura química do corante e seu potencial de biodegradação, por isso é importante que se conheçam as características dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis para se propor melhores condições de tratamento biológico de seus efluentes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a descoloração de corantes azo e antraquinônicos sob condições anaeróbias, relacionando a estrutura, a classe e os potenciais redox de cada corante com a atividade de remoção de cor. Adicionalmente, foi analisado o efeito do composto Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS) e da Vitamina B2 (Riboflavina) como mediadores redox no processo de descoloração de corantes. Os experimentos foram conduzidos em batelada utilizando lodo anaeróbio de um reator de uma indústria de cerveja, e, como cosubstrato, o composto etanol. Os valores obtidos das constantes cinéticas foram diferentes para cada corante, nas mesmas condições, explicando-se os resultados pelas diferenças estruturais entre os corantes. Entre os corantes azo, os mais recalcitrantes foram o *Reactive Red 2* ($k_1 = 0,54d^{-1}$) e *Reactive Red 120* ($k_1 = 0,25d^{-1}$), estes apresentaram maior efeito do composto AQDS, aumentando suas constantes cinéticas em 3,5 e 7,6 vezes, respectivamente. O corante *Congo Red* foi o de maior constante cinética, sendo 15,2 vezes maior quando comparada à do *Reactive Red 120*, por exemplo. As propriedades catalíticas da riboflavina foram superiores às do AQDS, utilizando a mesma concentração (50 μM). O corante antraquinônico *Reactive Blue 4* ($k_1 = 0,09d^{-1}$) foi de difícil remoção de cor, como resultado, a eficiência de remoção de cor foi de apenas 60,7%. Para os corantes antraquinônicos, a presença de mediadores redox não aumentou a cinética da reação de descoloração, uma vez que estes se mostraram estáveis eletronicamente.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, Mediadores Redox, Estrutura química, Remoção de cor.

INTRODUÇÃO

O setor têxtil tem um papel de destaque na economia mundial, gerando empregos e renda em todos os países, inclusive no Brasil, que é o sexto maior produtor têxtil do mundo com um faturamento anual estimado em US\$ 34,6 bilhões (ABIT, 2008). Há uma grande abrangência da disponibilidade comercial de corantes utilizados nas indústrias têxteis, com o objetivo de atender à demanda por criatividade e ao desejo de inovação (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes são compostos por um grupo responsável por sua cor, chamado cromóforos, e outro grupo de substâncias que intensificam a cor, chamado de auxocromos. Os cromóforos mais importantes são: azo, carbonila, nitro e grupos quinônicos. Os principais auxocromos são: amino, carboxil, sulfônico e hidroxil (Dos Santos *et al.*, 2007).



Os corantes utilizados nos processos de tingimento industrial são produzidos para serem resistentes à biodegradação. Adicionalmente, em suas estruturas, existem grupos de caráter nocivo. Os corantes azo correspondem a maior classe, sendo caracterizados pela presença de um ou mais grupos cromóforos azo ($-N=N-$) na sua estrutura, ligados a anéis aromáticos. A segunda maior classe é de corantes antraquinônicos, que possuem quinonas na sua estrutura. Uma vez que o processo de tingimento industrial não possui eficiência máxima, há introdução do corante não fixado à fibra no efluente final (Guaratini e Zanoni, 2000; Shore *et al.*, 2002).

Com o desenvolvimento constante deste setor, há a preocupação com esses efluentes gerados, que provocam diversos danos. Em termos de saúde pública, podem trazer problemas devido à toxicidade e natureza carcinogênica destes compostos. Em termos ambientais, além dos aspectos estéticos, a presença de corantes em águas superficiais compromete a fotossíntese das algas e pode provocar elevada mortalidade de peixes (Dos Santos *et al.*, 2007; Manu e Chaudhari, 2002). Além disso, os produtos da degradação de corantes azo, as aminas aromáticas, são compostos químicos perigosos, carcinogênicos e tóxicos à vida aquática (Pinheiro *et al.*, 2004).

As estratégias de remoção de corantes normalmente consistem de uma combinação de diferentes métodos. Entre os processos físico-químicos, destacam-se: filtração por membrana, coagulação-floculação, precipitação, flotação, adsorção, troca iônica, extração de par de íons, mineralização ultrasônica, eletrólise, oxidação avançada e redução química (Marto *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2008). Os métodos biológicos de remoção de cor são mais baratos quando comparados com os métodos físico-químicos, podendo ser conduzidos por diferentes microrganismos, como culturas de bactérias ou de fungos em processos de tratamento aeróbio, anaeróbio, anóxico ou combinado anaeróbio/aeróbio (Dos Santos *et al.*, 2007). Cada vez mais as pesquisas têm sido focadas na combinação de tratamento biológico com outras técnicas físico-químicas (Harrelkas *et al.*, 2008; Kaushik e Malik, 2009).

A remoção de cor sob condições anaeróbias é também denominada de redução de corante. A quebra da ligação azo envolve a transferência de quatro elétrons, por meio de duas etapas mecânicas. Em cada etapa, dois elétrons e dois íons H^+ são transferidos para a ligação azo, promovendo a quebra do grupo cromóforo (Dos Santos *et al.*, 2007). Como o oxigênio é um efetivoceptor de elétrons, a sua presença no meio de descoloração, resulta em baixas taxas de remoção de cor de corantes. Desta forma, em ambientes aeróbios, baixas taxas de remoção de cor são normalmente obtidas. Entretanto, sob condições anaeróbias, os corantes azo podem ser aceptores de elétrons e maiores taxas de descoloração são usualmente encontradas (Manu e Chaudhari, 2002; Méndez-Paz *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2007; Dos Santos *et al.*, 2005).

A redução anaeróbia de corantes pode proceder de forma lenta para muitos corantes recalcitrantes. Estudos revelam que alguns compostos a base de antraquinona, tais como o Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS) (Cervantes *et al.*, 2001; Dos Santos *et al.*, 2005; Dos Santos, 2005), Antraquinona-2-sulfonado (AQS) (Rau e Stolz, 2003; Field, 2001), Lawsone (Rau e Stolz, 2003), conhecidos como mediadores redox, podem acelerar a redução bacteriana de corantes azo para suas correspondentes aminas aromáticas. Existem também relatos de experimentos que mostram a capacidade de vitaminas, como a riboflavina (Vitamina B2) de catalisar reações bioquímicas de redução de corantes (Field e Brady, 2003; Dos Santos *et al.*, 2005).

Durante o processo redutivo de corantes azo, há a produção de aminas aromáticas, que são recalcitrantes sob condições anaeróbias, assim, faz-se importante que se tenha um pós-tratamento do efluente têxtil tratado anaerobiamente. Além disso, o efluente pode apresentar elevada DQO (Demanda Química de Oxigênio) e resíduos de corantes, principalmente no caso de corantes antraquinônicos (Dos Santos, 2005).

Há uma relação clara entre a estrutura química do corante e seu potencial nocivo, por isso é importante conhecer quais os corantes encontrados nos efluentes têxteis (Tan, 2001). Esta caracterização permite avaliar os riscos de cada corante e que se proponham as melhores condições para cada situação, pois quando a remoção de diferentes corantes azo é testada sob condições similares, diferentes remoções de cor são atingidas, o que está relacionado à estrutura de cada corante (Moir *et al.*, 2001; van der Zee e Villaverde, 2005).

O objetivo deste trabalho foi avaliar descoloração redutiva de corantes azo e antraquinônicos, relacionando a estrutura, a classe e os potenciais redox do corante com a atividade de remoção de cor. Adicionalmente, foi



analisado o efeito do composto Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS) e da Vitamina B2 (Riboflavina) como mediadores redox no processo de redução de corantes.

METODOLOGIA

Os experimentos foram feitos em garrafas em série de 117mL de volume total, sendo 50mL deste volume ocupado por meio basal e lodo anaeróbio. O lodo utilizado foi coletado em um reator tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), de uma indústria de cerveja (Fortaleza, Ceará, Brasil). Foi feita análise gravimétrica para caracterizar o lodo, sendo utilizada uma concentração inicial de 1,5gSSV (Sólidos Suspensos Voláteis)/L em cada garrafa.

O meio basal consistia de (mg/L): NH_4Cl (280), K_2HPO_4 (250), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100) e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) e 1 mL/L de elementos traços, cuja solução estoque continha (mg/L): H_3BO_3 (50), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2000), ZnCl_2 (50), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (500), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (38), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2000), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92), $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1μL/L). Adicionou-se inicialmente 2,5g/L de bicarbonato de sódio para tamponar o meio e manter o pH próximo de 7.

Após as garrafas serem tampadas com borrachas do tipo butil e lacradas com prendedores em alumínio, o meio gasoso era trocado injetando-se gás Hélio e expurgando o meio por aproximadamente 1 minuto para o estabelecimento de condições anaeróbias. Em seguida, doadores de elétrons, corantes, mediadores redox (quando testado) eram adicionados às garrafas, que eram colocadas numa mesa agitadora a 150 rpm (Tecnal TE-140) em temperatura ambiente.

Selecionaram-se os corantes azo *Reactive Red 2* (RR2), *Congo Red* (CR), *Reactive Black 5* (RB5), *Reactive Orange 16* (RO16) e *Reactive Red 120* (RR120) e os corantes antraquinônicos *Reactive Blue 4* (RB4) e *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR) como modelos para esse estudo, sendo utilizados em sua forma analítica, todos na concentração de 0,3 mM.

Nas figuras de 1 a 6 podem ser observados os cromóforos e auxocromos dos corantes azo e antraquinônicos selecionados para este estudo.

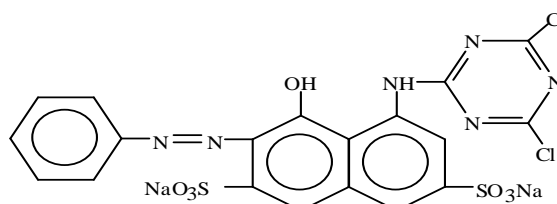


Figura 1: Estrutura molecular do corante azo *Reactive Red 2* (Peso Molecular: 615,34g/mol)

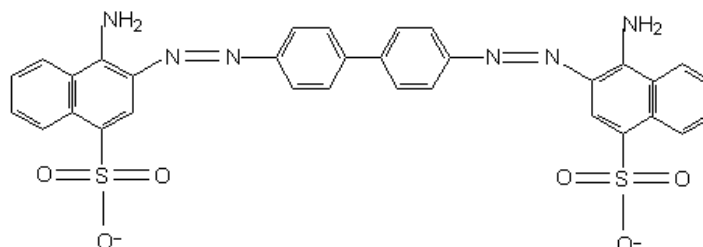


Figura 2: Estrutura molecular do corante diazo *Congo Red* (Peso Molecular: 696,98g/mol).

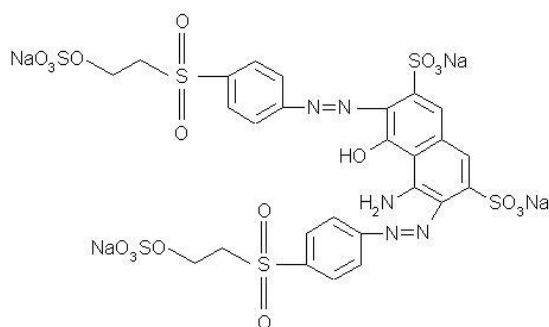


Figura 3: Estrutura molecular do corante diazo *Reactive Black 5* (Peso Molecular: 991,82g/mol).

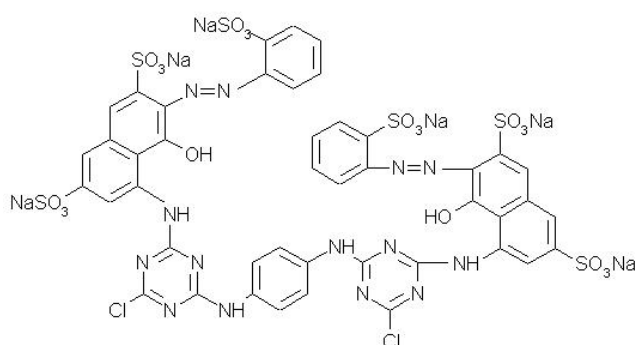


Figura 4: Estrutura molecular do corante diazo *Reactive Red 120* (Peso Molecular: 1469g/mol).

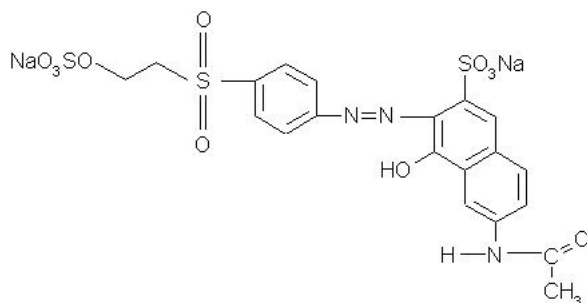


Figura 5: Estrutura molecular do corante monoazo *Reactive Orange 16* (Peso Molecular: 617,54g/mol).

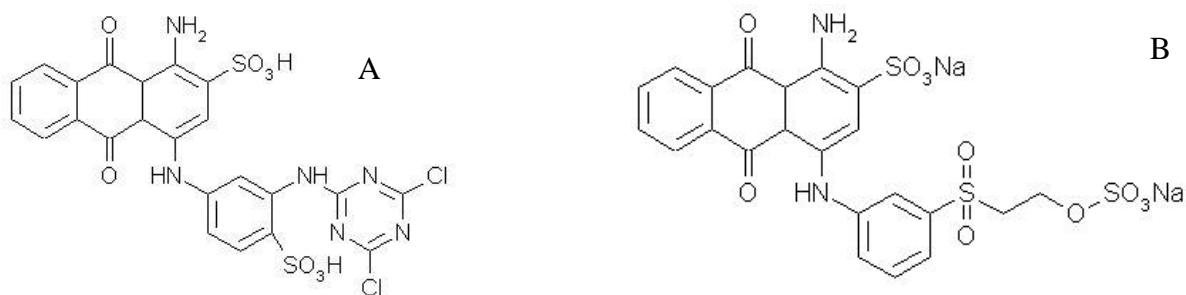


Figura 6: Estruturas moleculares dos corantes antraquinônicos *Reactive Blue 4* (Peso Molecular: 637,44g) (A) e *Remazol Brilliant Blue R* (Peso Molecular: 626,56g) (B).



O doador de elétrons utilizado foi o composto Etanol, na concentração de 1,5 gDQO/L, e os mediadores redox testados foram os compostos AQDS e Riboflavina, ambos na concentração de 50 µM. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

A descoloração reductiva dos corantes foi determinada fotometricamente no comprimento de onda de maior absorvância de cada corante, no espectrofotômetro Thermo - Nicolet Evolution 100. As amostras eram diluídas com fator de diluição cinco usando uma solução tampão de fosfato em tubos de Eppendorff. Para evitar a interferência devido à turbidez provocada por material suspenso, as amostras foram centrifugadas a 13.000 rpm por 2 minutos.

Para obtenção dos potenciais de oxidação do doador de elétrons, mediadores redox e corantes foi utilizado a Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Como contra-eletródo e eletródo de trabalho foram utilizados platina, como eletródo de referência foi utilizado o eletródo de calomelano saturado (ECS). A análise foi feita em temperatura ambiente e sem agitação.

RESULTADOS OBTIDOS

Na Figura 7, estão indicados os valores da constante cinética de primeira ordem dos experimentos na ausência e presença de mediadores redox, calculados de acordo com a equação 1.

$$A_t = A_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

onde: A_t = absorvância no tempo t , A_0 = absorvância no tempo $t = 0$, k = constante de primeira ordem (dia^{-1}) e t = tempo acumulado do experimento (dias). O tempo foi plotado contra $\ln(A_t/A_0)$ e o valor de k era estimado pelo coeficiente angular da regressão linear.

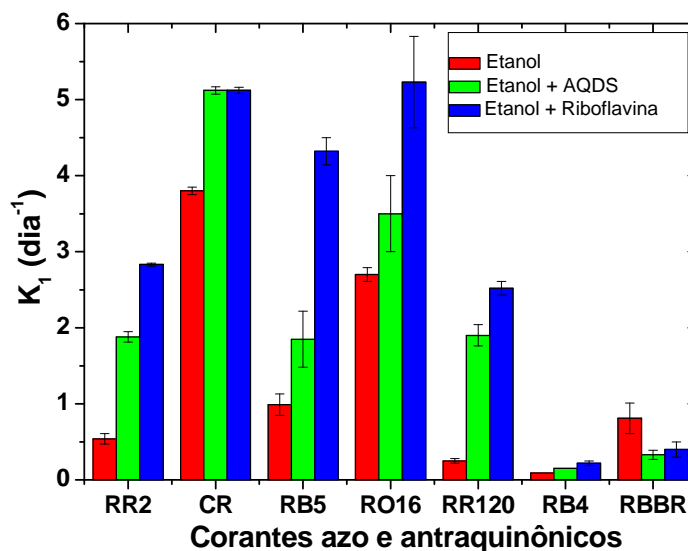


Figura 7: Taxas de descoloração de corantes azo e antraquinônicos na ausência e na presença dos mediadores redox AQDS e riboflavina, tendo etanol como doador de elétrons (1,5 gDQO/L).

Pode-se observar na Figura 7 que, nas mesmas condições, diferentes resultados foram obtidos para os corantes testados, na mesma concentração. O corante azo CR mostrou elevada taxa de descoloração, provavelmente pela sua estrutura ser mais linear quando comparada às outras, assim diminuindo o efeito do impedimento histórico. Ou seja, torna-se mais fácil para este corante receber elétrons e ocorrer à quebra das ligações azo quando comparado, por exemplo, ao RO16 e ao RB5, que possuem grande volume molecular, o que promove impedimento histórico.



A constante cinética do CR ($k_1 = 3,8 \text{ d}^{-1}$) foi aproximadamente 15,2 e 7 vezes maior que as constantes cinéticas dos corantes azo RR120 ($k_1 = 0,25 \text{ d}^{-1}$) e RR2 ($k_1 = 0,54 \text{ d}^{-1}$), respectivamente. As baixas taxas de remoção de cor dos corantes RR2 e RR120, quando comparado aos demais corantes azo, provavelmente se deram pelo impedimento histórico causado pelo elevado volume molecular próximo aos grupos azo, associado ao efeito estabilizante do grupo triazil (Figuras 1 e 4). Segundo van der Zee *et al.* (2001), os corantes que possuem este grupo na sua estrutura são de difícil remoção de cor, pois a presença deste grupo os torna mais estáveis em relação aos demais corantes azo, nas mesmas condições, dificultando a quebra das ligações azo destes.

As constantes cinéticas obtidas para os corantes antraquinônicos, em geral, apresentam valores inferiores quando comparados aos corantes azo, mostrando-se assim mais recalcitrantes para o processo de descoloração anaeróbia (Figura 7). Isto porque mecanisticamente a quebra dos corantes azo ocorre com a redução da ligação entre dois nitrogênios e naturalmente, por eletronegatividade, este elemento possui afinidade em receber elétrons. Por sua vez, nos corantes antraquinônicos, esta quebra ocorre numa ligação carbono-carbono, implicando, devido à sua baixa eletronegatividade, que esta reação ocorra menos favoravelmente. Adicionalmente, os grupos antraquinônicos possuem um efeito de ressonância em sua estrutura cíclica e conjugada, assim, vindo a estabilizar ainda mais o corante.

Além do problema de baixas taxas de remoção de cor, Lee e Pavlostathis (2004) observaram que os corantes antraquinônicos *Reactive Blue 4* e *Reactive Blue 19* acima de 200mg/L inibiram os microrganismos anaeróbios e a adição repetitiva deste provocou toxicidade da cultura metanogênica. Assim, a presença desta classe de corante deve ser analisada com bastante critério, de forma a se ter uma remoção de cor satisfatória, sem prejudicar a remoção da matéria orgânica também presente nos efluentes têxteis, por exemplo.

Para todos os experimentos em batelada, foi feito um controle químico (ausência de lodo anaeróbio). Para estes, foram obtidos valores insignificantes de constantes cinéticas e a eficiência de remoção de cor foi menor que 5% (dados não mostrados). Comparando estes resultados com os obtidos na presença de inóculo, percebe-se que a remoção de cor na presença de mediador redox trata-se de um processo biológico, em que a transferência de elétrons só ocorre depois da liberação destes por atividade enzimática de diversos microrganismos anaeróbios capazes de oxidar substratos presentes no meio.

No presente estudo não houve correlação entre a cinética de remoção de cor do corante e o seu peso molecular, já que todos os corantes foram testados na mesma concentração molar. Como pode ser observado na Tabela 1, o corante RB5 (P.M: 991,82g/mol) teve constante cinética 1,8 vezes maior que o RR2 (P.M: 615,34g/mol). Comparando os dois corantes antraquinônicos, observa-se que os pesos moleculares são muito próximos, entretanto, a constante cinética do RBBR ($k_1 = 0,81 \text{ d}^{-1}$) foi 9 vezes maior que a do RB4 ($k_1 = 0,09 \text{ d}^{-1}$). Van der Zee *et al.* (2003) também não encontraram nenhuma correlação entre a constante cinética k_1 e o peso molecular dos corantes, em que a principal conclusão do experimento foi que a redução do corante ocorria fora da célula. Por exemplo, o corante *Direct Red 79* (P.M: 1049g/mol) descoloriu muito mais rápido ($k_1 = 16,6 \text{ d}^{-1}$) do que o corante *Mordant Orange 1* (P.M: 287g/mol) que apresentou $k_1 = 1,74 \text{ d}^{-1}$, nas mesmas condições

Tabela 1: Valores dos pesos moleculares de cada corante e suas respectivas constantes cinéticas na ausência e presença de mediadores redox.

Corante	Peso molecular (g/mol)	K_1 (dia ⁻¹) Sem mediador redox	K_1 (dia ⁻¹) Com AQDS (50µM)	K_1 (dia ⁻¹) Com Riboflavina (50µM)
RR2	615,34	0,54	1,88	2,83
CR	696,98	3,80	5,12	5,12
RB5	991,82	0,99	1,85	4,32
RO16	617,54	2,70	3,5	5,23
RR120	1469	0,25	1,9	2,52
RB4	637,44	0,09	0,15	0,22
RBBR	626,56	0,81	0,33	0,40



Como foi visto, diferenças estruturais entre os corantes acarretam em comportamentos diferentes em relação à transferência de elétrons e, por conseguinte, nas taxas de remoção de cor. Num estudo realizado por Isik e Sponza (2005) comparando a descoloração anaeróbia do corante *Direct Brown 2* (DB2) em relação ao corante *Reactive Black 5* (RB5), foram obtidas constantes cinéticas significativamente maiores para o RB5. Por exemplo, para uma mesma concentração de 200mg/L de corante, a constante cinética de primeira ordem observada para o corante RB5 foi duas vezes maior em relação ao corante DB2. Isso foi atribuído aos grupos da composição do DB2 e ao fato de que as aminas aromáticas produzidas poderiam não estar completamente degradadas e exibiram inibição no meio. Como as aminas são tóxicas e recalcitrantes em ambientes anaeróbios, a presença destas no meio podem reduzir as taxas de remoção de cor de corantes.

Observou-se que o mediador redox AQDS acelerou o processo de redução de todos os corantes azo (Tabela 1), sendo obtidas elevadas constantes cinéticas. Por exemplo, o valor de k_1 dos corantes RR2 e RR120 foi 3,5 vezes e 7,6 vezes maior na presença deste catalisador quando comparado ao experimento sem mediador redox, respectivamente. Ou seja, o problema da difícil remoção de cor destes corantes foi solucionado adicionando-se mediador redox no meio e o maior impacto do AQDS foi observado para estes corantes azo mais recalcitrantes baseado na sua estrutura molecular.

Entretanto, para os corantes antraquinônicos (RB4 e RBBR), os resultados foram de acordo com o obtido por Dos Santos *et al.*, (2007): os mediadores redox não foram efetivos como catalisadores da remoção de cor, provavelmente devido à inabilidade em transferir elétrons da sua forma reduzida para o corante. Em teoria, estes catalisadores são muito efetivos na redução do corante azo devido à natureza do cromóforo, o qual é instável eletronicamente e tem a capacidade de receber elétrons da forma reduzida do mediador redox. Entretanto, os corantes antraquinônicos são estáveis eletronicamente e, portanto, a forma reduzida do mediador será menos efetiva em transferir elétrons para o corante.

Para o corante RB4, a constante cinética permaneceu baixa ($k_1 = 0,15 \text{ d}^{-1}$), embora tenha aumentado 1,7 vezes na presença de AQDS. A descoloração do corante RBBR na presença de AQDS teve menor constante cinética quando comparada ao experimento sem mediador redox. Neste caso, a presença de mediador redox inibiu a taxa de remoção de cor, muito provavelmente porque os elétrons foram usados para reduzir o mediador redox, e ficaram impossibilitados de serem transferidos para o corante RB4.

Na presença do mediador redox Riboflavina (Tabela 1), observou-se aumento das constantes cinéticas em relação ao experimento sem mediador redox para todos os corantes azo. Para os corantes antraquinônicos, houve o mesmo comportamento observado quando se adicionou o AQDS, comprovando-se mais uma vez a estabilidade desta classe de corantes. Em relação ao experimento sem mediador redox, o corante antraquinônico RB4 teve a taxa de descoloração aumentada em 2,4 vezes na presença de Riboflavina, e a constante cinética foi de $k_1 = 0,22 \text{ d}^{-1}$, que ainda é um valor reduzido quando se compara às demais constantes cinéticas dos experimentos. Para o RBBR, a presença de riboflavina, assim como o AQDS, reduziu a constante cinética em relação ao controle.

Comparando-se os dois mediadores redox, observa-se que a riboflavina proporcionou melhores resultados no aumento da velocidade de remoção de cor dos corantes azo, com exceção do CR. Muito provavelmente o fato do CR ser um corante pouco recalcitrante, mascarou o impacto da riboflavina. Para o experimento com o RR120 e riboflavina, houve um aumento na constante cinética de 10,1 vezes em relação ao experimento sem mediador redox, enquanto que na presença de AQDS este aumento foi de 7,6 vezes. Van der Zee *et al.* (2003) também observaram efeito superior da riboflavina em relação ao AQDS, ambos na concentração de 20 μM , na descoloração do corante *Acid Orange 7* (0,3mM). Segundo Stams *et al.* (2006), o composto riboflavina é um mediador de elétrons mais eficiente na redução de corante azo do que as quinonas solúveis.

Em termos de eficiência de remoção de cor, observa-se na Figura 8 que as diferenças entre os experimentos são pequenas, isso porque a adição de composto mediador redox tem a função de aumentar a taxa de transferência de elétrons, que são gerados pela oxidação do cosubstrato, neste caso, do etanol.

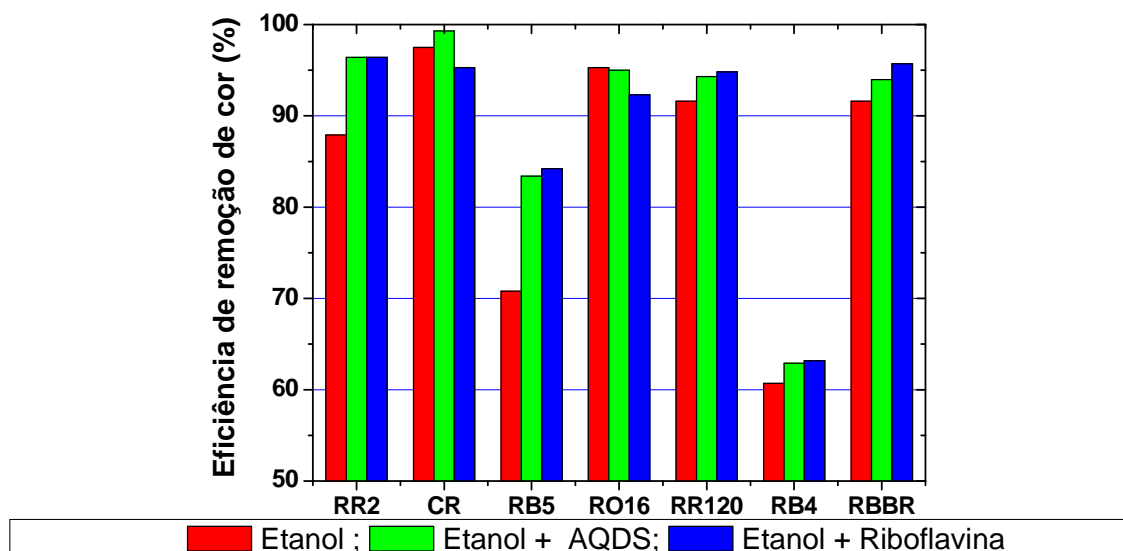


Figura 8: Eficiências médias obtidas dos experimentos em duplicata de remoção de cor de corantes azo e antraquinônicos na ausência e na presença dos mediadores redox AQDS e riboflavina, tendo etanol como doador de elétrons (1,5 gDQO/L).

Na ausência de mediador redox, para os corantes azo foram obtidas elevadas eficiências de remoção de cor (superiores a 80%), com exceção do RB5, que apresentou eficiência de remoção de cor de 70,8%. O corante de maior eficiência de remoção de cor foi o CR (99,3%). Como já foi dito, há uma maior facilidade para este corante de receber os elétrons do meio.

Em relação aos corantes antraquinônicos, elevada eficiência foi obtida apenas para o RBBR (91,6%). Para o RB4 a eficiência de remoção de cor foi de apenas 60,7%, sendo, portanto, o corante mais recalcitrante do presente estudo. Relativo à remoção de cor de corantes antraquinônicos, sob condições anaeróbias, Panswad e Luangdilok (2000) obtiveram 64% de remoção de cor do corante *Reactive Blue 19* (20mg/L) e 63% do corante *Reactive Blue 5* (20mg/L), na presença de 1000 mgDQO/L de glicose e ácido acético como fontes de carbono. As estruturas químicas destes corantes acarretaram baixas taxas de remoção de cor, mesmo para baixíssimas concentrações.

Outros estudos mostram a influência de diferenças estruturais no processo de remoção de cor. Por exemplo, Brás *et al.* (2005), em estudo com o corante monoazo *Acid Orange 7* (AO7) e o corante diazo *Direct Red 254* (DR254), observaram que diferenças estruturais entre as moléculas dos corantes provavelmente influenciaram sua afinidade com a biomassa. O corante diazo (DR254) teve melhores taxas de remoção de cor em relação ao monoazo (AO7). A molécula do corante DR254 tem dois grupos sulfônicos, um deles localizado próximo a uma das ligações azo, o que muito provavelmente diminuiu a tendência de agregação do corante. Ao contrário, o único grupo sulfônico do AO7 está localizado na periferia da molécula, favorecendo sua própria associação e levando a uma diminuição da disponibilidade do corante para redução anaeróbia. Ou seja, a localização da ligação azo foi um fator importante em relação às taxas de remoção de cor, bem como o posicionamento do grupo sulfônico.

Como foi visto, a presença de um cosubstrato e sua disponibilidade no meio anaeróbio é um importante pré-requisito para que ocorra a descoloração, sendo que os mesmos diferem entre si na sua disponibilidade eletrônica e facilidade de oxidação. Diferentes cosubstratos já foram testados como doadores de elétrons no processo de descoloração redutiva de corantes, como glicose, formiato, ácidos graxos voláteis, hidrogênio, etanol, entre outros (Tan, 2001; van der Zee e Villaverde, 2005; Dos Santos, 2005).



Após a oxidação do cosubstrato em meio anaeróbico, há a liberação dos elétrons e então será possível ocorrer à redução do corante, sendo que na presença de mediadores redox esta reação é catalisada. Para explicar as diferenças entre os dois compostos mediadores redox testados no presente estudo, os potenciais redox destes foram comparados em relação aos corantes e ao doador de elétrons, nas mesmas condições do experimento e utilizando Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

Observando os valores de potencial de oxidação (Tabela 2), é possível afirmar que preferencialmente o etanol sofrerá oxidação em relação às outras espécies no meio, assim confirmando o etanol como bom doador de elétrons. Por tratar-se de um processo biológico, os microrganismos não necessariamente seguem as mesmas tendências físico-químicas, como foi comprovado pelo experimento.

A sequência de transferência eletrônica segue uma ordem lógica, na qual o etanol oxida-se e transfere os elétrons resultantes para o mediador, este por sua vez transfere estes elétrons para o corante, assim, promovendo a redução dos grupos cromóforos presente nas estruturas dos corantes. Na Figura 9 é mostrada esta relação de acordo com o potencial redox das substâncias utilizadas nas análises. Por possuir seus potenciais de oxidação e redução intermediários entre a oxidação do etanol e a redução dos corantes, pode-se observar que os compostos AQDS e Riboflavina possuem capacidade de atuar como mediador sobre todos os sistemas etanol-corante.

O potencial redox da riboflavina obtido nas condições experimentais ($E_{\text{redox}} = \pm 0,153 \text{ V}$) indica melhor capacidade de transferência de elétrons em relação ao AQDS ($E_{\text{redox}} = \pm 0,112 \text{ V}$). Além disso, a afinidade do inóculo pelo composto também interferiu na capacidade catalisadora, bem como interações eletroquímicas entre o corante e o mediador redox. Field e Brady (2003) observaram elevada afinidade do inóculo granular por riboflavina, na descoloração redutiva do corante *Mordant Yellow 10*. Segundo Rau *et al.* (2002), há uma correlação entre os potenciais dos compostos mediadores e as taxas de redução de corantes azo observadas.

Observa-se que os corantes estão num intervalo curto em relação aos potenciais de redução, apresentando assim valores bem próximos. Pode-se concluir pelos dados da Tabela 1 juntamente com a Figura 9 que os corantes possuem maior afinidade com aquele mediador de potencial mais próximo dos seus respectivos potenciais de redução, pois desta forma a transferência de elétrons é facilitada devido à uma menor diferença de potencial. Tal fato justifica o maior poder catalítico da riboflavina quando comparado ao AQDS. Entretanto, as taxa de redução dos corantes não é somente uma relação direta com seus valores de potenciais, sendo importante analisar fatores como estrutura química, condições do meio e afinidade do lodo anaeróbico.

Tabela 2: Valores dos potenciais de oxidação das substâncias utilizadas no experimento, medidos por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

Amostra	E_{ox} (V vc ECS)
Etanol	0,249
AQDS	0,112
Riboflavina	0,153
RR2	0,129
CR	0,206
RB5	0,205
RO16	0,201
RR120	0,217
RB4	0,171
RBBR	0,177

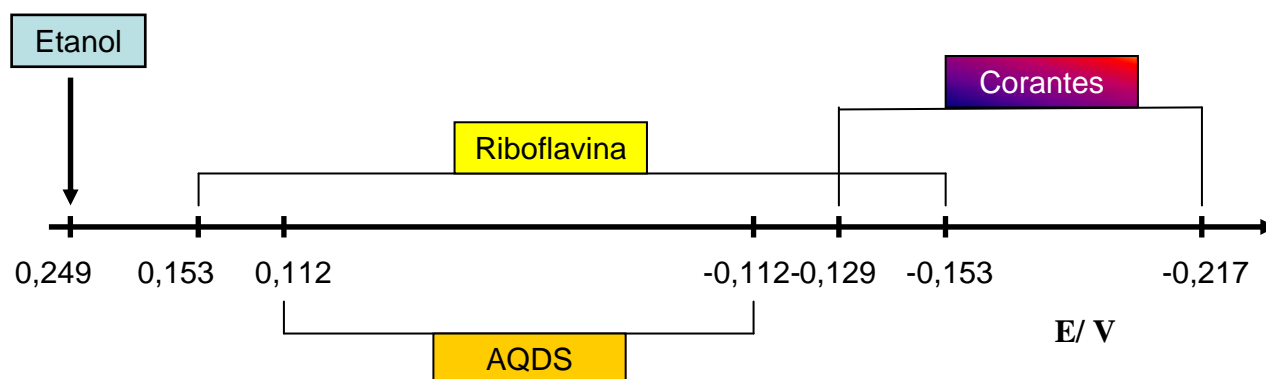


Figura 9: Sistema esquemático de potenciais, no qual as estruturas que se oxidam estão representadas pelos seus potenciais de oxidação e as estruturas que sofrem redução, pelos potenciais de redução, todos medidos por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).

CONCLUSOES

A estrutura química de cada corante influencia no processo de remoção de cor. Alguns corantes são muito recalcitrantes em relação à outros, nas mesmas condições. Portanto, é importante conhecer a estrutura química dos corantes utilizados nas indústrias, para se propor melhores condições de tratamento anaeróbio.

Para melhorar as taxas de remoção de cor de corantes azo recalcitrantes, podem-se adicionar compostos mediadores redox, como o AQDS e riboflavina, em baixas concentrações, garantindo maiores constantes cinéticas.

A riboflavina foi um mediador redox mais eficiente em relação ao AQDS. O potencial redox e as interações com o meio explicam tal comportamento, bem como a afinidade com o inóculo.

Os corantes antraquinônicos foram de difícil remoção por lodo anaeróbio, e os mediadores redox utilizados não catalisaram a reação de remoção de cor tanto devido à sua estabilidade estrutural como pelo elevado volume molecular, o que provoca um elevado impedimento hístico. Melhores condições deverão ser propostas para remoção destes corantes.

De modo geral, os potenciais redox das estruturas podem indicar uma tendência sobre a velocidade de redução dos corantes na presença de mediadores redox e cosubstratos que serão doadores de elétrons.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Saneamento da UFC (Labosan), ao Colégio Christus e ao CNPq pela bolsa de Doutorado e apoio financeiro (Processo 470310/2007-3 do Edital Universal).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIT. Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. Dados gerais do setor, 2008.
2. BRÁS, R.; GOMES, A.; FERRA, M. I. A.; PINHEIRO, H. M.; GONÇALVES, I. C. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *Journal of Biotechnology*, v.115 p: 57-66, 2005.
3. CERVANTES, F.J.; VAN DER ZEE, F.P.; LETTINGA, G.; FIELD, J.A. Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. *Water Science and Technology*, v. 44, p: 123-128, 2001.



4. DOS SANTOS, A. B.; TRAVERSE, J.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 89, p: 42-52, 2005.
5. DOS SANTOS, A.B. Reductive Decolorization of Dyes by Thermophilic Anaerobic Granular Sludge. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2005.
6. DOS SANTOS, A. B.; TRAVERSE, J.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Enhancing the electron transfer capacity and subsequent colour removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 89, p: 42-52, 2005.
7. DOS SANTOS, A.B; CERVANTES, F.J.; VAN LIER, J.B. Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbio sob condições mesofílicas e termofílicas. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12 nº1. Rio de Janeiro. Jan/mar, 2007.
8. FIELD, J.A. Recalcitrance as a catalyst for new developments. *Water Science and Technology*, v. 44, nº8, p: 33- 40, 2001.
9. FIELD, J.A.; BRADY, J. Riboflavin as a redox mediator accelerating the reduction of azo dye Mordant Yellow 10 by anaerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, v. 48, nº 6, p: 187-193, 2003.
10. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Revista Química Nova*, v. 23 (1), p: 71-78, 2000.
11. HARRELKAS, F.; PAULO, A.; ALVES, M.M.; KHADIR L.; ZAHRAA, O.; PONS, M.N.; VAN DER ZEE, F.P. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere*, v.72, p: 1816-1822, 2008.
12. ISIK, M.; SPONZA, D. T. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology*, v.96, p: 633-643, 2005.
13. KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolorization: Recent advances and future potential. *Environment International*, v. 35, p: 127-141, 2009.
14. LEE, Y.H.; PAVLOSTATHIS, S. G. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Research*, v. 38, p: 1838-1852, 2004.
15. MANU, B.; CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, v. 82, p: 225-231, 2002.
16. MARTO, J.; SÃO MARCOS, P.; TRINDADE, T.; LABRINCHA. J.A.; Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p: 36-42, 2009.
17. MÉNDEZ-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Research*, v. 39, p: 771-778, 2005.
18. MOIR, D.; MASSON, S.; CHU, I. Structure-Activity relationship study on the bioreduction of azo dyes by *Clostridium paraputrificum*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, nº 3, p: 479-484, 2001.
19. PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive Dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Research*, v. 34, nº17, p: 4177-4184, 2000.
20. PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, v.61, p: 121-139, 2004.
21. RAU, J.; STOLZ, A. Oxygen-Insensitive Nitroreductases NfsA and NfsB of *Escherichia coli* Function under Anaerobic Conditions as Lawsone-Dependent Azo Reductases. *Applied and Environmental Microbiology*. 3448 – 3455 Junho, 2003.
22. RAU, J.; KNACKMUSS, H, J.; STOLZ, A. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria, v. 36, p: 1497-1504, 2002.
23. SANTOS, V.P.; PEREIRA, M.F.R.; FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p: 736-742, 2009.
24. SHORE, J. (editor). Colorants and auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties. Society of Dyers and Colourists. Vol. 1 – Colorants. 2ª edição, 2002.
25. SINGH, P.; SANGHI, R.; PANDEY, A.; IYENGAR, L. Decolorization and partial degradation of monoazo dyes in sequential fixed-filmed anaerobic batch reactor (SFABR). *Bioresource Technology*, v. 98, p: 2053-2056, 2007.



26. STAMS, A.J.M.; BOK, F.A.M.; PLUGGE, C.M.; EEKERT, M. H. A.; DOLFING, J.; SCHRAA, G. Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology*, v. 3, p: 371-382, 2006.
27. TAN, N. C.G. Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.
28. VAN DER ZEE, F.P.; VILLAVARDE, S. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. *Water Research*, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
29. VAN DER ZEE, F.P; BISSCHOPS, I.A.E; BLANCHARD, V.G; BOUWMAN, R. H. M; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Research*, v.37, p. 3098-3109, 2003.