

II-065 - IMPACTO DO MEDIADOR REDOX AQDS NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZO RR2 EM SISTEMAS ANAERÓBIOS DE UM E DOIS ESTÁGIOS

Marcos Erick Rodrigues da Silva

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Paulo Igor Milen Firmino

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Doutorando em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental na UFC.

Antonio Lima Farias Filho

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC.

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza-Ceará-Brasil. CEP: 60.455-900 - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

Este trabalho avaliou o impacto do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS) na descoloração redutiva do corante azo *Reactive Red 2* (RR2) em sistemas anaeróbios de um e dois estágios (R₁ e R₂, respectivamente). O sistema de dois estágios apresentou melhores eficiências de remoção de cor (52-62%) do que o sistema de único estágio (23-33%) na ausência de composto mediador redox. A adição de AQDS acelerou a transferência de elétrons do substrato para o corante, aumentando a eficiência de remoção de cor de ambos os sistemas de tratamento (~85%), e o impacto da separação das fases acidogênica e metanogênica foi mascarado pela presença de AQDS no meio.

PALAVRAS-CHAVE: Reator UASB, Efluente Têxtil, Remoção de Cor, Mediador Redox.

INTRODUÇÃO

Uma das principais características dos efluentes têxteis é que são altamente coloridos, resultado principalmente dos corantes que são aplicados nas operações de tingimento (Banat *et al.*, 1996). Dependendo da classe do corante, a porcentagem não fixada à fibra, durante o processo de tingimento, e descartada no efluente, pode variar de 5 a 50% (Hardin, 2007; Srinivasan e Murthy, 2009).

É estimada uma produção mundial de mais de 10.000 toneladas de corantes por ano, sendo os mais empregados em escala industrial os da classe azo (>50%), seguidos pelos antraquinônicos e pelos ftalocianinos (contêm metal na sua estrutura) (Forgacs *et al.*, 2004; Hunger, 2003).

Assim, o descarte de efluentes contendo corantes no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também porque muitos desses compostos e seus subprodutos de degradação são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (Banat *et al.*, 1996; Bisschops e Spanjers, 2003; Weisburger, 2002).

Entretanto, a remoção de cor desses compostos ainda é uma das maiores dificuldades enfrentadas pelas estações de tratamento de efluentes das indústrias têxteis, já que os corantes e pigmentos são fabricados para serem resistentes a luz, atividade microbiológica, ozônio e outras condições ambientais adversas (Forgacs *et al.*, 2004; Kaushik e Malik, 2009; Martínez-Huitle e Brillas, 2009), podendo permanecer no meio ambiente por longos períodos de tempo. Por exemplo, o tempo médio de degradação do corante hidrolisado *Reactive Blue* 19 é cerca de 46 anos a pH 7 e 25°C (Hao *et al.*, 2000).

Dentre os diferentes métodos de descoloração de efluentes contendo corantes, o tratamento biológico tem merecido bastante destaque por ser economicamente atraente (Forgacs *et al.*, 2004). Entretanto, a remoção de cor de corantes por bactérias aeróbias, como, por exemplo, no sistema de lodos ativados, é normalmente baixa (Dos Santos *et al.*, 2007b), a qual é associada principalmente à adsorção do corante no lodo (Alinsafi *et al.*, 2006). Por outro lado, sob condições anaeróbias, a descoloração efetiva dos corantes pode ser alcançada (Méndez-Paz *et al.*, 2005; Sponza e Işık, 2002; Van der Zee *et al.*, 2001).

Tal processo é também conhecido como redução de corante, sendo reportada, na literatura, principalmente, a bioquímica da redução dos corantes azo. A quebra da ligação azo ($-N=N-$) envolve a transferência de dois pares de elétrons (equivalentes redutores) para o corante azo, que atua como receptor final de elétrons, dando origem às aminas aromáticas (Dos Santos *et al.*, 2007b).

Como a redução do corante compete com a metanogênese pelos mesmos elétrons gerados na oxidação do doador de elétrons, a concepção de um sistema anaeróbio de dois estágios, em que há a separação das fases acidogênica e metanogênica, visa a aumentar a chance dos elétrons serem encaminhados ao corante, proporcionando, conseqüentemente, uma maior eficiência de remoção de cor.

Além disso, a descoloração de corantes recalcitrantes, em reatores anaeróbios, é, em geral, um processo lento, sendo necessário o emprego de elevados tempos de detenção hidráulica. Logo, a aplicação de mediadores redox, como, por exemplo, vitaminas baseadas em flavinas e quinonas presentes em húmus, no tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes, pode aumentar as taxas de descoloração (Cervantes *et al.*, 2001; Dos Santos *et al.*, 2004; Van der Zee *et al.*, 2001).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do mediador redox antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS) na descoloração redutiva do corante azo *Reactive Red 2* (RR2) em sistemas anaeróbios de um e dois estágios.

MATERIAIS E MÉTODOS

REATORES

Foram utilizados reatores UASB confeccionados a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto. O sistema de um estágio (R_1) (Figura 1a) era composto por um único reator ($V = 0,67$ L), enquanto o sistema de dois estágios (R_2) (Figura 1b) era composto por um reator acidogênico (R_A) ($V = 0,24$ L), um decantador feito de garrafa PET e um reator metanogênico (R_M) ($V = 0,61$ L).

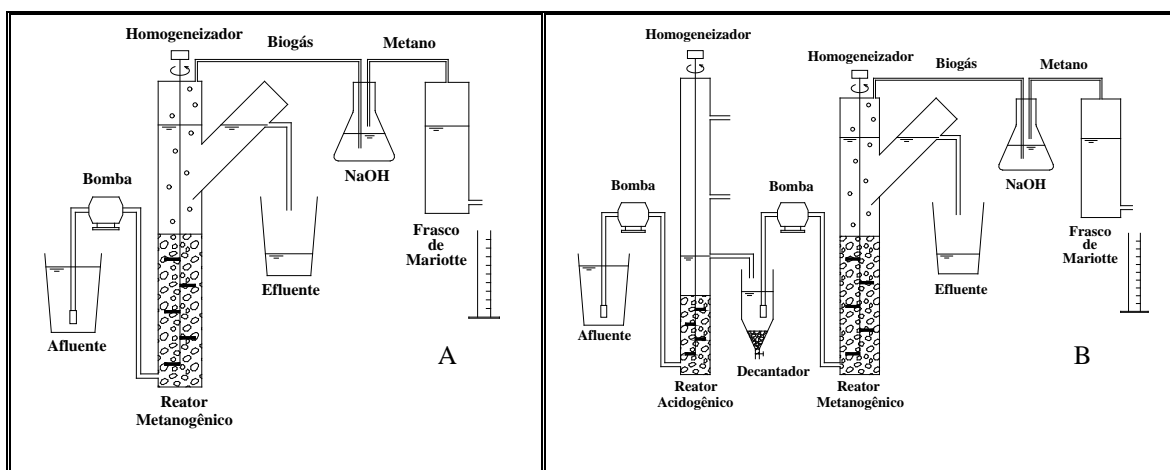


Figura 1 – Configuração dos reatores anaeróbios de um e dois estágios

Os reatores foram inoculados com lodo anaeróbio parcialmente granular proveniente de um reator UASB mesofílico de uma cervejaria (Distrito Industrial, Ceará, Brasil) e, a fim de evitar a formação de caminhos preferenciais ou curtos-circuitos através da manta de lodo e facilitar o desprendimento do biogás, evitando o efeito pistão (elevação da manta de lodo causada pelo biogás preso), foram dotados de um sistema de

homogeneização, composto por uma haste de aço inox acoplada a um motor de microondas com rotação nominal de 5 rpm.

O afluente era mantido em geladeira a uma temperatura de aproximadamente 4 °C, e os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. O biogás gerado nos sistemas era coletado e lavado com solução de hidróxido de sódio (0,5 N), sendo o gás metano medido pelo método de deslocamento de líquido (frasco de Mariotte).

EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

O corante azo utilizado era o *Reactive Red 2* (RR2) (*Procion Red MX-5B*, 50%, Sigma-Aldrich, USA) (Figura 2) e o doador de elétrons era o composto etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil). 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 traço contendo (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% (1). De forma a manter o pH próximo a 7,0, o efluente era tamponado com bicarbonato de sódio na proporção de 1 g para cada 1 g de DQO de etanol. Em algumas etapas do experimento, também se adicionava, no afluente de ambos os sistemas, um composto mediador redox, o antraquinona-2,6-dissulfonato de sódio (AQDS) (Aldrich, USA) (Figura 3) para avaliação do seu impacto nas eficiências de remoção de cor.

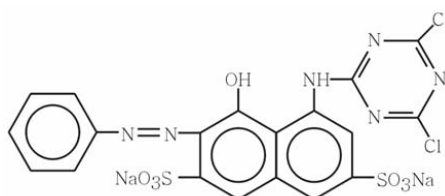


Figura 2: Estrutura química do corante azo RR2

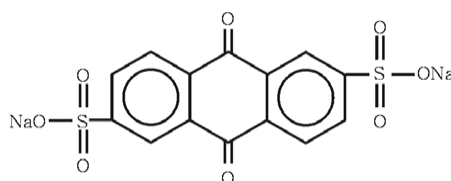


Figura 3: Estrutura química do mediador redox AQDS

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi realizado em quatro etapas. Os detalhes de cada etapa podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros operacionais dos reatores durante o experimento com RR2

Parâmetros operacionais				
Etapa	I	II	III	IV
Fim da etapa (dias)	15	50	65	78
TDH (h) R_i	12	12	12	12
TDH (h) R_A	3	3	3	3
TDH (h) R_M	9	9	9	9
Substrato (g DQO/L)	1,0	1,0	1,0	1,0
RR2 (mg/L)	100	200	200	200
AQDS (μM)	-	-	25	50

ANÁLISES

A cor era determinada fotometricamente (Thermo – Nicolet Evolution 100). As amostras eram previamente diluídas (1:5) em tampão de fosfato (10,86 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5,98 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), centrifugadas por 2 minutos a 13.000 rpm (Eppendorf – Mini Spin), e as absorbâncias eram lidas no comprimento de onda (λ) de 513 nm. A DQO, o pH, a alcalinidade eram determinados de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005), e os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (Buchauer, 1998).

ANÁLISE ESTATÍSTICA

O programa SigmaStat 3.5 foi usado para a análise estatística dos dados. Aplicou-se o teste não-paramétrico de Mann-Whitney, o qual não requer uma distribuição específica de dados, para comparar o desempenho de ambos os sistemas de tratamento. Os resultados dos testes são avaliados de forma que, para $p \leq 0.050$, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, os grupos são considerados estatisticamente diferentes.

RESULTADOS

A Figura 4 apresenta a eficiência de remoção de cor nos sistemas anaeróbios de um e dois estágios durante todo o experimento, e a Tabela 2 mostra os seus valores médios.

Durante as etapas I e II, foi investigado o desempenho dos sistemas anaeróbios na descoloração do corante azo RR2 nas concentrações de 100 e 200 mg/L. Na etapa I, observou-se que, inicialmente, maiores valores de eficiência de descoloração foram obtidos (Figura 4), provavelmente devido à adsorção inicial do corante à manta de lodo (Dos Santos, 2005). Posteriormente, esses valores decresceram gradativamente ao longo da etapa, durante a qual o sistema de dois estágios (R_2) se mostrou mais eficiente do que o sistema de único estágio (R_1) (Tabela 2), sendo o reator acidogênico (R_A) responsável por 38% da eficiência total de R_2 . Com o aumento da concentração do corante para 200 mg/L (etapa II), a eficiência média de ambos os sistemas diminuiu (Tabela 2), embora R_2 tenha se mantido mais eficiente que R_1 . Nessa etapa, R_A contribuiu com apenas 22% da descoloração total do sistema de dois estágios.

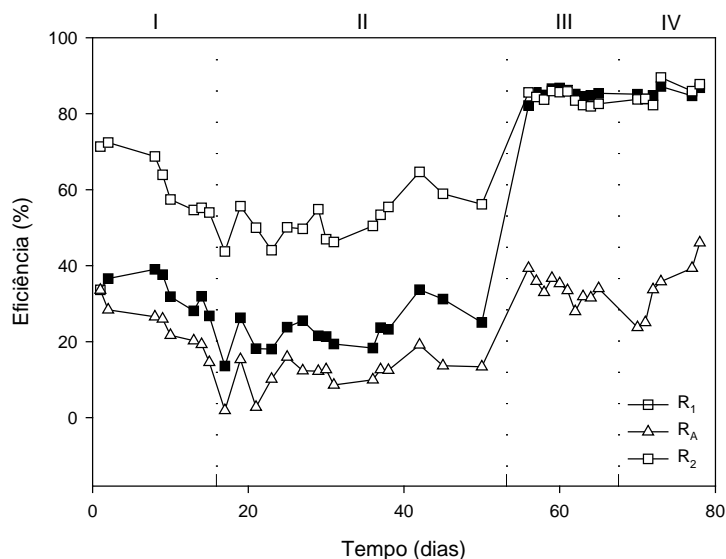


Figura 4: Eficiência de remoção de cor do corante RR2 nos sistemas anaeróbios de um (R_1) e dois estágios ($R_2 = R_A + R_M$)

Tabela 2: Remoção média de cor dos reatores durante o experimento com RR2

Reator	Remoção de cor			
	Etapa			
	I	II	III	IV
R ₁	33,2 (4,4)	22,9 (5,2)	85,2 (1,3)	85,4 (1,3)
R _A	23,8 (6,0)	11,6 (4,5)	33,9 (3,2)	33,9 (8,5)
R ₂	62,2 (7,8)	52,0 (5,8)	84,2 (1,6)	85,5 (2,7)

O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Esses resultados contrariam os encontrados por Firmino *et al.* (2010), os quais não constataram diferenças marcantes entre os sistemas de um e dois estágios utilizados na descoloração do corante azo *Congo Red*, mesmo quando altas concentrações foram testadas (840 mg/L), já que o corante, por ser pouco recalcitrante, foi facilmente reduzido. Assim, muito provavelmente, a aplicação de sistemas de dois estágios se mostra mais adequada e, logo, mais eficiente para o caso de efluentes contendo corantes mais recalcitrantes como o RR2.

Van der Zee *et al.* (2001), por exemplo, os quais operaram um reator anaeróbio do tipo UASB (TDH = 6 h) alimentado com efluente sintético contendo 200 mg/L de RR2, obtiveram eficiências de descoloração de 20 a 30%. Segundo esses autores, o sistema apresentou elevada instabilidade operacional em virtude, principalmente, da toxicidade do corante, o que inibiu severamente a atividade biológica do lodo presente no reator. No entanto, Dos Santos *et al.* (2007a), utilizando um reator anaeróbio do tipo EGSB (TDH = 10h) para tratar efluente sintético contendo cerca de 520 mg/L do corante RR2, obtiveram eficiências médias de remoção de cor de aproximadamente 56% e 95% sob condições mesofílicas (30°C) e termofílicas (55°C), respectivamente.

Com a adição do mediador redox AQDS (25 µM) (etapa III), as eficiências médias de remoção de cor dos dois sistemas de tratamento aumentaram consideravelmente para aproximadamente 85% (Tabela 2), os quais passaram a não apresentar diferença significativa no seu desempenho ($p = 0,212$). Entretanto, ao aumentar a concentração de AQDS para 50 µM (etapa IV), não houve mudança na eficiência média dos sistemas (Tabela 2), e ambos mantiveram desempenho semelhante ($p = 0,937$).

Assim, evidenciou-se o impacto marcante do mediador redox na transferência de elétrons do doador de elétrons (etanol) para o corante azo RR2 (receptor final de elétrons), o que aumentou, portanto, a eficiência de remoção de cor dos reatores, estando de acordo com os resultados apresentados por Dos Santos *et al.* (2007a), os quais observaram que, sob condições mesofílicas, a eficiência média de redução do corante RR2, na presença do mediador redox (AQDS = 25 µM), foi elevada de 56 para 88%. Entretanto, no presente estudo, a adição de AQDS no meio mascarou o efeito da separação das fases acidogênica e metanogênica do sistema de dois estágios (R₂).

Cervantes *et al.* (2001), durante a remoção do corante azo *Acid Orange 7* por meio de reator UASB (TDH = 6 h), também observaram que na ausência de AQDS, a eficiência média foi em torno de 86%, a qual aumentou para aproximadamente 99% com a adição de apenas 30µM de AQDS no sistema. Adicionalmente, Van der Zee *et al.* (2001), em um experimento com reator UASB (TDH = 6h), observaram que a eficiência na remoção de cor do corante *Reactive Red 2* elevou de 25 para 98% com o aumento gradual (de 0 para 155 µM) da concentração de AQDS.

Contudo, o impacto dos mediadores redox nem sempre é evidente. Em alguns casos, foram observados efeitos reduzidos, inexistentes e, em raras situações, negativos. Ressalta-se que esses impactos refletem particularidades dos sistemas empregados, como por exemplo, a relação corante/mediador/biomassa (Van der Zee e Cervantes, 2009). Braúna *et al.* (2009), por exemplo, observaram baixo efeito catalítico do AQDS (12,5 e 25µM) na descoloração do corante RR2 (de 20 até 80mg/L) e atribuíram esses resultados à baixa concentração de corante testada associada à elevada concentração de biomassa presente no reator, o que deve ter conduzido a reações de descoloração que seguiram uma cinética de ordem zero e, portanto, mascararam o efeito do mediador redox.

Além disso, para corantes pouco recalcitrantes tais como o *Congo Red* (CR), que possui uma estrutura molecular linear que permite a fácil redução do grupo cromóforo, a adição de um composto mediador redox no reator anaeróbio não afetou a descoloração, mesmo quando elevadas concentrações de CR eram aplicadas (>800mg/L) (Costa *et al.*, 2010).

CONCLUSÕES

O sistema de dois estágios apresentou melhores eficiências de remoção de cor do que o sistema de único estágio na ausência de composto mediador redox.

A adição de AQDS acelerou a transferência de elétrons do substrato para o corante, aumentando a eficiência de remoção de cor de ambos os sistemas de tratamento.

O impacto da separação das fases acidogênica e metanogênica foi mascarado pela presença de AQDS no meio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº. 470310/2007-3) pelo apoio financeiro para realização da pesquisa e pela concessão das bolsas de mestrado e doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALINSAFI, A.; MOTTA, M.; LE BONTÉ, S.; PONS, M. N.; BENHAMMOU, A. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes and Pigments*, v. 69, p. 31-39, 2006.
2. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21ª ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
3. BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 217-227, 1996.
4. BISSCHOPS, I. A. E.; SPANJERS, H. Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, v. 24, p. 1399-1411, 2003.
5. BRAÚNA, C. H. C.; MOTA, S.; DOS SANTOS, A. B. Descoloração reductiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e acceptor de elétrons nitrato. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, p. 275-284, 2009.
6. BUCHAUER, K. A. Comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment process. *Water SA*, v. 24, p. 49-56, 1998.
7. 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.
8. COSTA, M. C.; MOTA, S.; NASCIMENTO, R. F.; DOS SANTOS, A. B. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 105-110, 2010.
9. DOS SANTOS, A. B. Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005.
10. DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. *Chemosphere*, v. 55, p. 1149-1157, 2004.
11. 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. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, p. 102-108, 2007a.
12. 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*, v. 98, p. 2369-2385, 2007b.

13. FIRMINO, P. I. M.; SILVA, M. E. R.; CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. (2010) Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresource Technology* 101, 7773-7779.
14. FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environmental International*, v. 30, p. 953-971, 2004.
15. HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 449-505, 2000.
16. HARDIN, I. R. Chemical treatment of textile dye effluent. In: CHRISTIE, R. M. (Org.). *Environmental aspects of textile dyeing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. p. 191-211.
17. HUNGER, K. (Org.). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 685 p.
18. KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environmental International*, v. 35, p. 127-141, 2009.
19. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, p. 105-145, 2009.
20. 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.
21. SPONZA, D. T.; IŞIK, M. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 31, p. 102-110, 2002.
22. SRINIVASAN, S. V.; MURTHY, D. V. S. Statistical optimization for decolorization of textile dyes using *Trametes versicolor*., *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 909-914, 2009.
23. VAN DER ZEE, F. P.; BOUWMAN, R. H. M.; STRIK, D. P. B. T. B.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 75, p. 691-701, 2001.
24. VAN DER ZEE, F. P.; CERVANTES, F. J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: A review. *Biotechnology Advanced*, v. 27, p. 256-277, 2009.
25. WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, v. 506-507, p. 9-20, 2002.