

## II-133 ANALISE DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO DIRETC BLUE 71 E REACTIVE BLACK 5 SOB DIFERENTES CONDIÇÕES NUTRICIONAIS

### Fabricio Motteran<sup>(1)</sup>

Biólogo pelo Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG), Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professor do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### Rhayssa de Brito<sup>(2)</sup>

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE/CTG). Mestre em Engenharia Civil, com ênfase em Tecnologia Ambiental, pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE/CTG), Doutoranda pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP).

### Marcia Helena Zamarioli Damianovic<sup>(3)</sup>

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professora do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. da Arquitetura, s/n - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-550 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-8200 - e-mail: fabricio.motteran@ufpe.br

### RESUMO

Neste estudo foi analisada a degradação dos corantes azo Direct Blue 71 (DB71) e Reactive Black 5 (RB5) sobre três condições nutricionais: sulfetogênica, metanogênica e desnitrificante. Os reatores biológicos anaeróbios em batelada tiveram remoção satisfatória de cor para o corante Reactive Black 5 (94,5±2,5%) para 52,3±4,7 mg/L inicial na condição sulfetogênica e para o corante Direct Blue 71 a eficiência de remoção de cor foi de 99,6±2,5% para 77,8±0,5 mg/L inicial sob a condição metanogênica. A condição sulfetogênica apresentou maior velocidade de remoção para o corante DB71 (0,16±0,02 horas), comprando-se com a condição desnitrificante em que foi encontrada a maior velocidade de remoção de cor (0,03±0,006 horas) para o corante RB5. Nos reatores com RB5 foram verificadas maiores produções acumuladas de metano, principalmente na condição sulfetogênica (8,9 µmol/L). Para os reatores com DB71, a produção acumulada de metano foi de 6,9 µmol/L na condição metanogênica. Estes fatos comprovam que a estrutura do composto bem como a presença de maior concentração de sulfato do corante RB5 favoreceu a biomassa redutora de sulfato alcançando maiores valores dos padrões analisados. A condição desnitrificante não foi adequadas para a remoção de cor e matéria orgânica para ambos os corantes podendo ter ocorrido a inibição da atividade microbiana fermentativa e metanogênica na presença do nitrato.

**PALAVRAS-CHAVE:** Condições anaeróbias, Degradação de compostos tóxicos, Metanogênese, Corantes azo, Cinética de degradação.

### INTRODUÇÃO

Dentre os corantes sintéticos mais utilizados, destaca-se a classe azo, o maior grupo de aditivos dessa categoria representa 70% dos pigmentos produzidos no mundo. Esses compostos são classificados pela presença de uma dupla ligação entre nitrogênios no meio da molécula (-N=N-) (Garcia-Segura et al. 2013). O grande sucesso dos corantes azo deve-se às técnicas simples de produção envolvidas nestes compostos, bem como sua grande diversidade estrutural, absorbtividade molar (alto coeficiente de extinção molar) e propriedades como a solidez média em relação à luz e à umidade, assim como seu uso em diversas aplicações, como tingimentos de materiais naturais e sintéticos, medicamentos, tintas de modo geral, cosméticos e alimentos (Carliell et al., 1998).

O Brasil tem a quarta maior indústria de confecção do mundo e a quinta maior indústria têxtil, possuindo cerca de 32 mil empresas. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 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). Diante destes impactos ambientais e na saúde humana observou-se a necessidade do estabelecimento de legislações regulamentadoras para a aplicação, uso e descarte destes compostos (Dwivedi e Kumar, 2015).

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 dos corantes azo, o que os tornam altamente recalcitrantes em ambientes naturais (Cervantes e Dos Santos, 2011). O tratamento biológico é uma alternativa economicamente viável a qual permite a remoção de cor e matéria orgânica de forma simultânea e pode depender das condições nutricionais favorecendo determinado grupos microbianos a fim de reduzir o potencial poluentes destes compostos e de seus respectivos efluentes têxteis.

## OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo a investigação da cinética de degradação e remoção de cor dos corantes azo Direct Blue 71 (DB71) e Reactive Black 5 (RB5) em reatores biológicos anaeróbios em batelada sob distintas condições nutricionais metanogênica, sulfetogênica e desnitrificante.

## METODOLOGIA

Os corantes azo Reactive Black 5 (RB5) e Direct Blue 71 (DB71) foram adquiridos por doação do Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental (LABIOTA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O peso molecular, fórmula química, identificação, pureza e estrutura química dos corantes estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação dos corantes azo utilizados no experimento

Composto	Cas Number (Identificação)	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Fórmula química
RB5	17095-24-8	991,82	50	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
DB71	4399-55-7	965,94	50	C <sub>40</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>13</sub> S <sub>4</sub>

A solução estoque dos corantes azo foram preparados a partir da dissolução dos compostos em metanol água na proporção (1:9 v/v) no qual alíquotas de 50 mg/L foram preparadas para cada corante separadamente, mantidas no escuro (frascos âmbar de 4 mL e em isopor até a leitura em espectrômetro de luz visível). A leitura de fluorescência das bandas do espectro de luz visível dos corantes azo Reactive Black 5 (RB5), Direct Blue 71 (DB71) foram realizadas por meio da leitura da absorbância no comprimento de onda utilizando o Espectrofotometro Nanocolor® Uv/Vis II da Macherey-Naguel©. Para os corantes varreu-se o comprimento de onda entre os espectros de luz visível entre 190 nm a 800 nm, identificando assim os picos referentes a cada corante específicos.

Os corantes Reactive Black 5 (RB5) e Direct blue (DB71) foram submetidos a três diferentes condições nutricionais variando os doadores de elétrons em reatores anaeróbios em batelada como descritos nas Tabelas 2 e 3. Na condição desnitrificante foi adicionado 100 mg/L de NaNO<sub>3</sub> como fonte de nitrato na condição sulfetogênica foi adicionado 250 mg/L de NaSO<sub>3</sub>, como aceptores de elétrons e na condição metanogênica foi acrescentado etanol como fonte de carbono (1000 mg/L), sem adição de acceptor de elétrons (Tabela 2). Os reatores eram compreendidos de frascos Duran® de 1000 mL, com volume reacional de 500 mL e *Headspace* de 500 mL. Os reatores foram preenchidos com lodo anaeróbio proveniente de reator *Upflow Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) no tratamento de água residuária de abatedouro de aves do Município de Pereiras no estado de São Paulo. O lodo foi processado (macerado) e submetido ao acondicionamento em temperatura de 30°C durante 7 dias, a fim de exaurir o excesso das fontes de carbono remanescentes.

Tabela 2 – Tabela de composição da solução de substratos sintéticos para a alimentação dos reatores anaeróbios em bateladas

Substrato Sintético		
Composto	Concentração (mg/L)	Massa (g) em 1000 mL
Corante azo	65	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	250	250
MgCl <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	100	232.24
CaCl <sub>2</sub>	10	10
NaHCO <sub>3</sub>	600	600
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1000	609,34
NaSO <sub>3</sub>	250	250
NaNO <sub>3</sub> (N-NO <sub>3</sub> )	100	606,8
Sol. Micronutrientes	1 mL/L	-

NaSO<sub>3</sub> (Sulfato de sódio) – Composto utilizado somente na condição sulfetogênica; NaNO<sub>3</sub> (Nitrato de Sódio) – Composto utilizado somente na condição desnitrificante.

Tabela 3 – Tabela de composição da solução de micronutrientes para a alimentação dos reatores anaeróbios em bateladas

Solução de Micronutrientes		
Composto	Concentração (mg/L)	Massa (g) em 1000 mL
FeCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	2000	2284.02
ZnCl <sub>2</sub>	50	5.00
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	500	786.08
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	95	174.17
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	162	246.31
H <sub>3</sub> BO	50	50.00
CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	40	72.13
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2000	3663.71
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	90	162.90
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	50	53.09

Os reatores foram inoculados com aproximadamente 64 mL de lodo macerados e adaptado às condições operacionais de 35°C, preenchidos com solução contendo substrato sintético e solução de micro nutrientes como descrito nas Tabelas 2 e 3, e completados com água destilada para o volume de 500 mL. Os reatores foram mantidos em uma relação alimento microrganismos (F/M) de 0,4 conforme descrito por Lobos et al. (2005) e Liu et al. (2012).

A produção de biogás (metano, gás carbônico, nitrogênio e gás sulfídrico) foi monitorada usando cromatografia gasosa (GC) 2010 (Shimadzu, Japan) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). O volume de amostra injetado foi de 500 µL. Para determinação dos parâmetros cinéticos de consumo de substrato foi realizada pela equação modificada de Gompertz para ajustar os dados de produção acumulada de cada gás, taxa de produção e tempo de fase Lag (Mottteran et al., 2014; Zwietering et al., 1990) por meio do software Origin 9.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os reatores anaeróbios em batelada para a remoção dos corantes azo foram operados por 75 horas para o corante azo Direct Blue 71 (DB71) e 143 horas para o corante Reactive Black (RB5). As concentrações

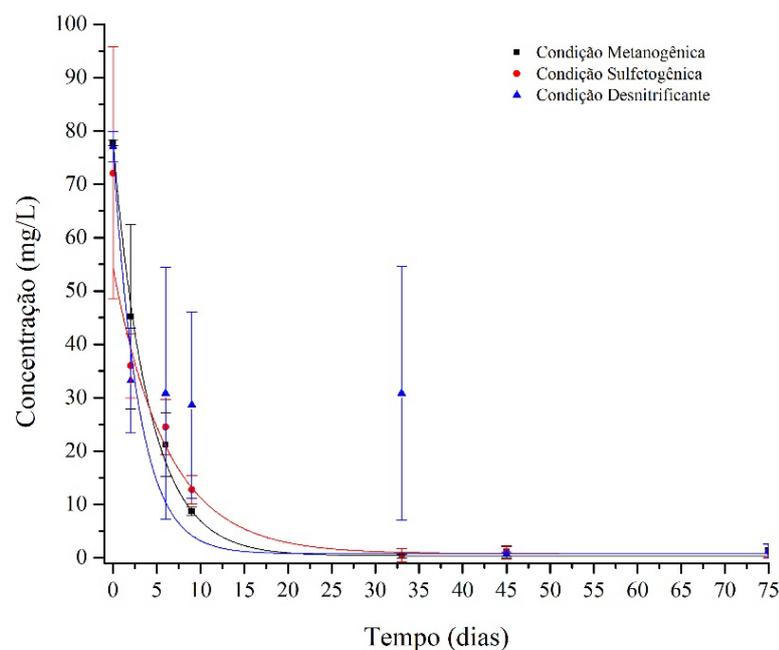
médias de matéria orgânica para os reatores contendo DB71 foram de  $2666 \pm 170$  mg/L,  $2899 \pm 89$  mg/L e  $2768 \pm 158$  mg/L para as condições metanogênica, sulfetogênica e desnitrificantes após 75 horas de operação os reatores alcançaram eficiências de remoção de  $84 \pm 2\%$ ,  $81 \pm 3\%$  e  $33 \pm 7\%$ , para as respectivas condições.

Nota-se que a condição desnitrificante foi a que obteve menor remoção de matéria orgânica quando comparado com as condições metanogênicas e sulfetogênicas. Entretanto os baixos valores de remoção de matéria orgânica na condição desnitrificantes pode ter sido ocasionado devido a interferentes analíticos como o nitrato, como citado por Peixoto et al., (2012) o qual atribui ao nitrato de sódio, nitrito de sódio, cloreto de sódio e sulfato de sódio bem como pigmentos como Brilliant Blue compostos que podem afetar diretamente os valores de DQO em efluentes sintéticos. As concentrações iniciais do DB71 foram de  $77,8 \pm 0,5$  mg/L para a condição metanogênica,  $72,1 \pm 23,6$  mg/L para a condição sulfetogênica e  $77 \pm 2,9$  mg/L para a condição desnitrificante.

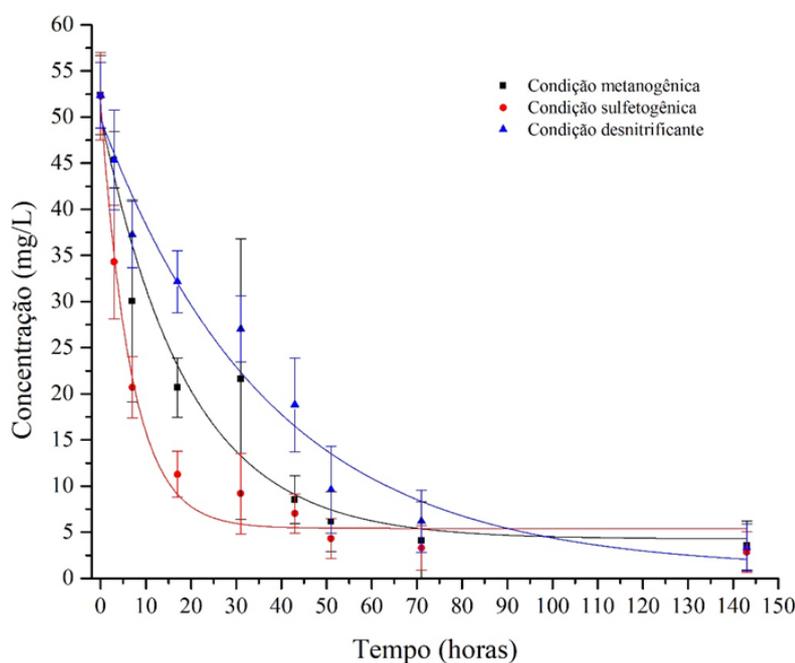
Foi encontrada maior remoção de cor e corante para os reatores sob a condição metanogênica, seguida da condição desnitrificante e sulfetogênica. Utilizando o modelo de decaimento cinético foi verificado que a condição metanogênica foi a que possui menor valor residual ( $0,37 \pm 0,17$  mg/L) quando comparado com as condições sulfetogênica e desnitrificante. Entretanto na condição sulfetogênica foi observada maior velocidade de remoção do corante ( $0,16 \pm 0,02$  horas) apesar que de se obter maior valor residual ( $0,76 \pm 0,47$  mg/L), e um maior valor de meia-vida de  $4,2 \pm 0,6$  horas, quando comparado com as condições metanogênicas ( $2,8 \pm 0,07$  horas) e desnitrificante ( $2,01 \pm 0,8$  horas), no qual é o tempo que a concentração do corante leva para ser degradado a metade de seu valor. Os valores cinéticos de degradação do corante azo DB71 sob as diferentes condições nutricionais (Figura 1).

Para os reatores contendo RB5 as concentrações médias de matéria orgânica foram de  $1336 \pm 72$  mg/L,  $1337 \pm 71$  mg/L e  $1378 \pm 73$  mg/L para as condições metanogênica, sulfetogênica e desnitrificantes após 143 horas de operação os reatores alcançaram eficiências de remoção de  $48 \pm 6\%$ ,  $82 \pm 2\%$  e  $78 \pm 5\%$ , para as respectivas condições. A condição metanogênica foi a que apresentou menor eficiência de remoção de matéria orgânica na presença do corante RB5 quando comparada com as demais condições nutricionais. A concentração inicial do corante azo Reactive Black 5 nos reatores anaeróbios em batelada foi de  $52,4 \pm 4,3$  mg/L para a condição metanogênica,  $52,3 \pm 4,7$  mg/L para a condição sulfetogênica e  $52,4 \pm 3,5$  mg/L para a condição desnitrificante.

A maior remoção de cor e corante foi encontrada para os reatores sob a condição sulfetogênica ( $94,5 \pm 2,5\%$ ), seguida da condição desnitrificante ( $93,6 \pm 0,9\%$ ) e metanogênica ( $93,2 \pm 1,6\%$ ), indicando a diferença da tonalidade e remoção da intensidade do corante azo RB5 diante as condições nutricionais. O decaimento cinético do corante azo RB5 foi verificado que a condição sulfetogênica foi a que possui maior velocidade de remoção ( $0,15 \pm 0,02$  horas) quando comparado com as demais condições nutricionais  $0,05 \pm 0,01$  para a condição metanogênica e  $0,03 \pm 0,006$  horas para a desnitrificante a qual foi a mais lenta (Figura 1).



A



B

Figura 1 A - Decaimento do corante azo DB71 ao longo do tempo de operação dos reatores anaeróbios em batelada sob diferentes condições. B - Decaimento do corante azo RB5 ao longo do tempo de operação dos reatores anaeróbios em batelada sob diferentes condições

Na condição metanogênica foram alcançados menores valores de corante residuais, maiores eficiências de remoção de cor e corante propriamente dito e de matéria orgânica, entretanto as bactérias presentes na condição sulfetogênica foram capazes de remover a cor do corante DB71 em um menor tempo principalmente no início do experimento, diferentemente do observado na condição desnitrificante. Nesta condição a cinética de degradação foi mais lenta ( $0,34 \pm 0,13 \text{ h}^{-1}$ ) que as demais condições. Foi encontrado um menor valor de meia vida, o que pode ter auxiliado na descoloração do corante, principalmente nas últimas horas experimentais.

Por meio da equação de Gompertz modificada, foi possível verificar que a produção de metano na condição metanogênica e sulfetogênica foram similares alcançando valores ajustados de  $6,67 \pm 0,3 \mu\text{mol/L}$  e  $6,81 \pm 0,3 \mu\text{mol/L}$ , respectivamente. Estas duas condições foram estatisticamente iguais no que se refere a

produção de metano. Entretanto a velocidade de produção foram diferentes, na condição metanogênica foi verificada maior a taxa de produção de  $\text{CH}_4$  ( $0,24 \pm 0,05 \mu\text{mol/L.h}^{-1}$ ) quando comparada com a condição sulfetogênica cuja a taxa foi de  $0,16 \pm 0,02 \mu\text{mol/L.h}^{-1}$ . Este fato se deve a alguns ou um dos fatores como: toxicidade de sulfeto às arqueias metanogênicas maior adaptação da biomassa ao substrato e/ou inibição dos subprodutos de degradação dos corantes azo.

No estudo de degradação do corante RB5 notou-se maior produção de metano na condição nutricional contendo sulfato (sulfetogênica) cujo valor de produção máxima acumulada de metano foi de  $8,9 \mu\text{mol/L}$  seguida da condição desnitrificante  $4,3 \mu\text{mol/L}$  e metanogênica  $0,6 \mu\text{mol/L}$ .

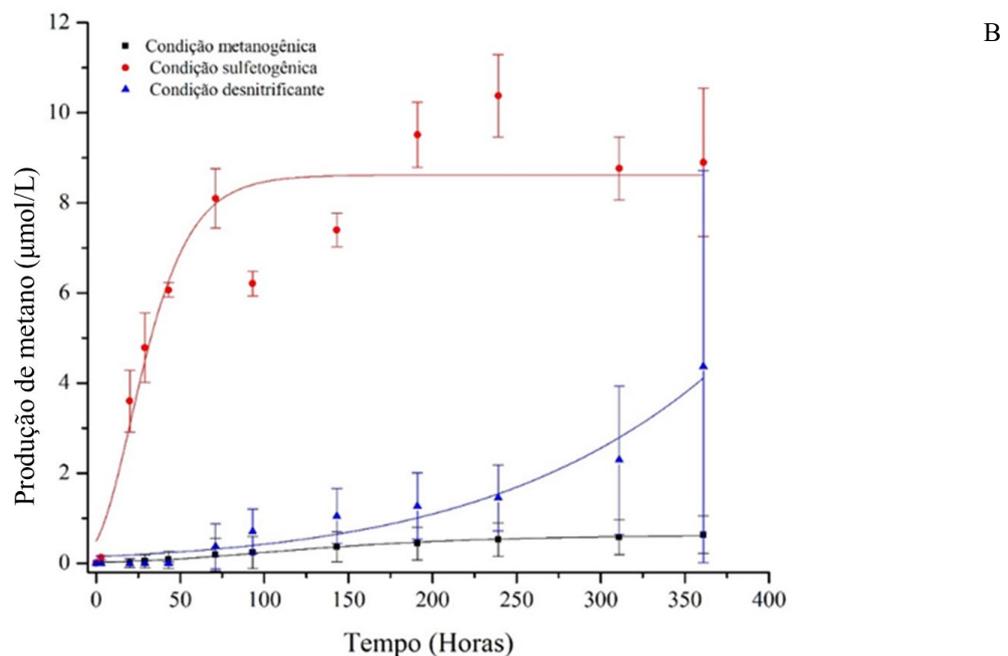
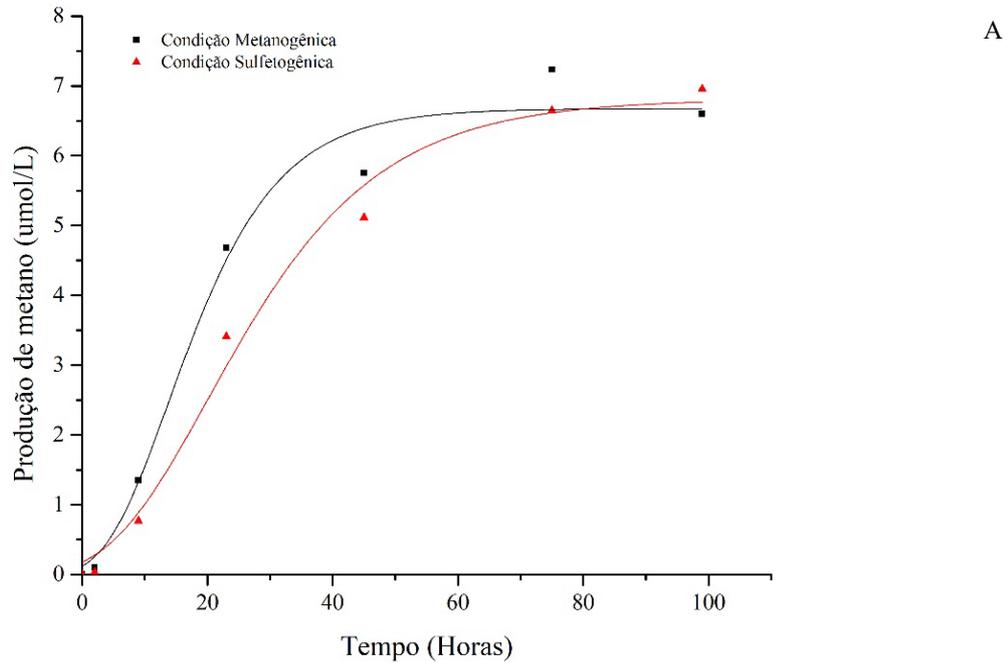


Figura 2 A - Cinética de produção de metano nos reatores anaeróbios em batelada contendo corante azo DB71. B - Cinética de produção de metano nos reatores anaeróbios em batelada contendo corante azo RB5

## CONCLUSÕES

Os reatores biológicos anaeróbios em batelada tiveram remoção satisfatória de cor para os corantes Reactive Black 5 e Direct Blue 71, sob condição nutricional metanogênica, sulfetogênica (250 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e desnitrificante (100 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ). A remoção do corante azo DB71, simultaneamente ao consumo de matéria orgânica e produção de metano ocorreu no reator metanogênico. Para o corante azo RB5, a melhor condição para a remoção de matéria orgânica, cor e produção de metano foi a condição sulfetogênica, comprovando que a estrutura do composto bem como a presença de maior concentração de sulfato do corante favoreceu a atuação da biomassa redutora de sulfato. Notou-se também a condição desnitrificante para os estudos com ambos os corantes não foram adequadas para a remoção de cor e matéria orgânica predizendo que pode ter havido inibição da atividade microbiana fermentativa e metanogênica na presença do nitrito.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., SHAW, C., WHEATLEY, A.D., BUCKLEY, C.A. The Effect of Salts Used in Textile Dyeing on Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye. *Environ. Technol.* 19, 1133–1137.1998.
2. CERVANTES, F.J., DOS SANTOS, A.B. Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria: microbiological and biochemical aspects. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 10, 125–137. 2011.
3. DWIVEDI, K., KUMAR, G. Genetic Damage Induced by a Food Coloring Dye (Sunset Yellow) on Meristematic Cells of *Brassica campestris* L. *J. Environ. Public Health* 2015, 1–5. 2015.
4. LIU, Y., LIU, H., CUI, L., ZHANG, K. The ratio of food-to-microorganism (F/M) on membrane fouling of anaerobic membrane bioreactors treating low-strength wastewater. *Desalination* 297, 97–103. 2012.
5. LOBOS, J., WISNIEWSKI, C., HERAN, M., GRASMICK, A. Effects of starvation conditions on biomass behaviour for minimization of sludge production in membrane bioreactors. *Water Sci. Technol.* 51, 35–44. 2005.
6. MOTTERAN, F., BRAGA, J.K., SAKAMOTO, I.K., VARESCHE, M.B.A. Methanogenic potential of an anaerobic sludge in the presence of anionic and nonionic surfactants. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 96, 198–204. 2014.
7. PEIXOTO, G., PANTOJA-FILHO, J.L.R., AUGUSTO, J., AGNELLI, B., BARBOZA, M., ZAIAT, M.. Hydrogen and Methane Production , Energy Recovery , and Organic Matter Removal from Effluents in a Two-Stage Fermentative Process 651–671. 2012.
8. ZWIETERING, M., JONGENBURGER, I., ROMBOUTS, F.M., VAN, T. Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1875–1881. 1990.