



## II-151 - ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE AS CARGAS DO DOADOR DE ELÉTRONS E DO CORANTE AZO CONGO RED PARA O PROCESSO DE REMOÇÃO DE COR EM REATORES ANAERÓBIOS SUPLEMENTADOS E LIVRES DE MEDIADOR REDOX

**Mayara Carantino Costa**

Engenheira Civil. Mestre em Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutoranda do curso de Saneamento Ambiental da UFC.

**Gabriela de Almeida Monteiro**

Graduanda do curso de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Ceará, bolsista PIBIC.

**Andre Bezerra dos Santos<sup>(1)</sup>**

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

**Endereço<sup>(1)</sup>:** 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](mailto:andre23@ufc.br).

### RESUMO

Pesquisas revelam que processos anaeróbios podem ser normalmente utilizados na remoção de cor de efluentes têxteis, sendo economicamente mais atrativo do que os processos físico-químicos. O presente trabalho objetivou avaliar o efeito da carga orgânica volumétrica do cosubstrato, etanol, e da carga do corante azo *Congo Red* (CR), nas taxas de remoção de cor em reatores anaeróbios, assim como do efeito do mediador redox Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS). Utilizaram-se dois reatores anaeróbios de manta de lodo do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) com volume útil de 0,53 L, operados com um Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 8 h, os quais foram denominados: Reator 1 (R1) – livre de AQDS e Reator 2 (R2) – suplementado com AQDS. Observou-se que a disponibilidade de elétrons oriundos da oxidação do cosubstrato foi um importante fator para as taxas de remoção de cor. Na ausência de doador de elétrons, baixas taxas de remoção de cor foram atingidas, sendo 23,7 % (R1) e 17,2 % (R2). Foram obtidas eficiências de remoção de cor maiores de 90% em ambos os reatores, nos períodos em que houve adição de etanol, mostrando a eficiência do sistema, mesmo para elevadas concentrações do corante azo *Congo Red*. A presença do composto AQDS aumentou a estabilidade do sistema e garantiu maiores taxas de remoção de cor, quando havia elétrons disponíveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reatores Anaeróbios, Congo Red, Cosubstrato, Mediador Redox.

### INTRODUÇÃO

Diversos corantes são utilizados nas indústrias têxteis, sendo firmemente fixados às fibras dos tecidos em virtude de ligações químicas e físicas entre grupos do corante e grupos da fibra (Iqbal, 2008). O setor têxtil vem se destacando cada vez mais ao longo dos anos e a classe de corante mais utilizada é a de corantes azo, caracterizados pela presença do grupo (-N=N-) na sua estrutura (Yoo *et al.*, 2000).

Como o processo de tingimento envolve uma etapa final de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original, e há sempre uma parte de corante que não é fixado às fibras nas etapas precedentes, os efluentes gerados pelas indústrias têxteis podem conter elevadas concentrações de corantes. Tais substâncias acarretam problemas ambientais e de saúde pública quando descarregados no meio ambiente, representando um risco ecotoxicológico e um perigo potencial de bioacumulação, podendo eventualmente atingir o homem por transporte através da cadeia alimentar. Em termos de saúde pública, os corantes são compostos de natureza carcinogênica (Guaratini e Zanoni, 2000; Dos Santos *et al.*, 2007; van der Zee, 2002).

Diferentes técnicas físicas, químicas, físico-químicas e biológicas podem ser aplicadas para remoção de cor de esgotos que contém corantes. Cada técnica tem suas limitações, tanto em termos técnicos como econômicos, em que os métodos biológicos de remoção de cor são mais atrativos economicamente quando comparados com os métodos físico-químicos (van der Zee e Villaverde, 2005).



No tratamento biológico aeróbio, baixas taxas de descoloração de corantes azo são atingidas, pois o oxigênio é um melhor aceptor de elétrons comparado ao corante azo (Stolz, 2001). Assim, a remoção de cor verificada em alguns sistemas de lodos ativados se dá principalmente pela adsorção do corante no lodo biológico formado, o qual necessita de tratamento posterior.

No tratamento biológico anaeróbio, a remoção de cor, também chamada de descoloração redutiva, é mais elevada, devido ao fato de o corante ser o aceptor final de elétrons (Dos Santos, 2005). Entretanto, os corantes não são completamente mineralizados, e os efluentes necessitam de um pós-tratamento antes de serem descartados em um corpo d'água.

A presença e disponibilidade de um cosubstrato, que funcionará como doador de elétrons na reação de descoloração, são importantes condições para se manter uma boa eficiência de remoção de cor em bioreatores operados sob condições anaeróbias (Tan, 2001). A carga mínima do cosubstrato deve ser calculada de acordo com a demanda de elétrons para cada corante, que depende do número de ligações azo. O consumo de 1mol de  $O_2$  representa a reação com 4mols de elétrons, se 1mol de  $O_2$  representa 32g de DQO (Demanda Química de Oxigênio), 1mol de elétrons corresponde a 8g de DQO. Portanto, para um corante monoazo, teoricamente, são necessários 4 elétrons equivalentes para reduzir uma molécula e para um corante diazo são necessários 8 elétrons equivalentes.

A concentração de corante nos processos de tingimento é muito variável. Altas concentrações de corante podem afetar negativamente a remoção de cor, tanto por excederem a capacidade biológica do reator de reduzir o corante quanto por causarem toxicidade à biomassa anaeróbia (van der Zee e Villaverde, 2005).

A redução anaeróbia de corantes pode proceder de forma lenta para muitos corantes recalcitrantes. Estudos revelam que alguns compostos a base de quinona, 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) e 2-metil-1,4-naftoquinona (menadiona) (Albuquerque *et al.*, 2001), 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).

O presente trabalho objetivou avaliar o efeito da carga orgânica volumétrica do doador de elétrons etanol, e da carga do corante azo *Congo Red* (CR), nas taxas de remoção de cor em reatores anaeróbios, bem como do efeito do mediador redox Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS) na descoloração redutiva do corante.

## MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se dois reatores anaeróbios de manta de lodo do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) com volume útil de 0,53 L, operados com um Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 8 h e mantidos em temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ C$ . Os reatores eram denominados R1 (livre de AQDS) e R2 (suplementado com AQDS). O consórcio anaeróbio testado em ambos os reatores era proveniente de uma indústria de cerveja (Fortaleza, Ceará, Brasil), o qual dava uma concentração aproximada de 30gSSV/L.

O meio basal consistia de (mg/L):  $NH_4Cl$  (280),  $K_2HPO_4$  (250),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (100) e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (10) e 1 mL/L de elementos traços, cuja solução estoque continha (mg/L):  $H_3BO_3$  (50),  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (2000),  $ZnCl_2$  (50),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (500),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (38),  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (50),  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (90),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (2000),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (92),  $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$  (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1). Adicionou-se inicialmente 2,5g/L de bicarbonato de sódio para tamponar o meio e manter o pH próximo de 7.

O composto etanol, utilizado como doador de elétrons, foi testado em diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV). O experimento foi dividido em períodos, sendo que no último período não houve a adição de etanol. Desta forma, pode-se observar a importância do doador de elétrons no processo de remoção de cor de corante. Na Tabela 1, pode-se observar os dados destes diferentes períodos.



Período	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentração do corante CR (mg/L)	-	418,20	836,40	836,40	836,40	836,40	836,40	836,40
Concentração do doador de elétrons (mgDQO/L)	833	833	833	333	166	-	33	333
COV do corante (KgDQO/m³.dia)	-	1,46	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95
COV do doador de elétrons (kgDQO/m³.dia)	2,5	2,5	2,5	1,0	0,5	-	0,1	1,0
AQDS (µM) R1	-	-	-	-	-	-	-	-
AQDS (µM) R2	-	50	50	50	50	50	50	50

O corante azo *Congo Red* (Figura 1) foi utilizado como corante modelo, testado nas concentrações de 0,6 mM (418,2mg/L) e 1,2 mM (836,4mg/L). O mediador redox AQDS (Figura 2) foi adicionado ao meio basal afluyente ao reator R2 na concentração de 50 µM.

Tabela 1: Diferentes períodos operacionais do experimento.

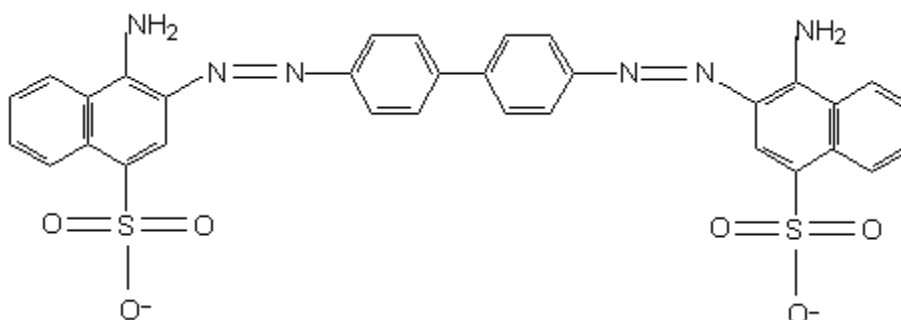


Figura 1: Estrutura molecular do corante diazo *Congo Red*.

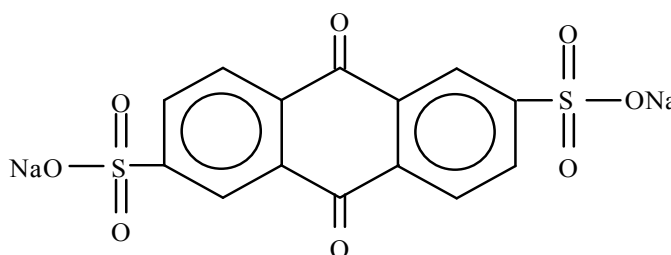


Figura 2: Estrutura molecular do composto mediador redox AQDS.



Foram feitas análises periódicas dos afluentes e efluentes dos reatores. O corante teve sua absorbância lida no comprimento de onda de 486nm, o qual era o comprimento de onda de maior absorbância do corante. Os demais parâmetros (pH, alcalinidade, ácidos graxos voláteis e DQO) eram analisados conforme o *Standard Methods* (APHA, 2005).

Adicionalmente, foram feitos testes em batelada, com o objetivo de verificar o efeito do composto AQDS (50  $\mu\text{M}$ ) na descoloração do corante *Congo Red* (0,3 mM), utilizando o cosubstrato etanol (1,5 gDQO/L), e comparar com os resultados obtidos nos experimentos de fluxo contínuo. Para tanto, foram utilizados os mesmos lodo e meio basal do experimento em fluxo contínuo, sendo que a concentração inicial de lodo anaeróbio foi de 1,5 gSSV (Sólidos Suspensos Voláteis)/L. Adicionou-se bicarbonato de sódio para tamponar o meio e manter o pH próximo de 7.

O experimento em batelada foi conduzido em duplicata. Inicialmente, o consórcio anaeróbio foi transferido às garrafas em série com volume total de 117 mL, sendo 50 mL preenchidos com meio basal. Após as garrafas serem tampadas com borrachas do tipo butil e lacradas com prendedores em alumínio, o meio gasoso foi trocado injetando-se gás  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (70%:30%), e expurgando o meio por aproximadamente 1 minuto para o estabelecimento de condições anaeróbias. Em seguida, cosubstrato, corante, mediador redox (quando testado) foram adicionados às garrafas, que foram colocadas numa mesa agitadora a 150 rpm, permanecendo numa sala com temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . Foram feitas análises de cor de amostras das garrafas, sendo que a primeira coleta de amostra foi feita logo após adição de todos os reagentes e as seguintes foram feitas de acordo com a velocidade de remoção de cor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### EXPERIMENTO EM FLUXO CONTÍNUO

Na Tabela 2 pode-se observar a performance dos reatores R1 e R2 nas diferentes condições testadas. O período 1 foi de aclimação do lodo e não foram feitas análises de remoção de cor e DQO nesse período. O reator foi alimentando com afluente contendo meio basal, tampão e cosubstrato. No período 2, os reatores receberam corante na concentração 418mg/L (0,6mM), sendo esta concentração dobrada no período 3. A partir do período 4, houve uma variação da carga orgânica volumétrica do etanol, mantendo-se a concentração do corante em 1,2mM.

As remoções de cor no período 2 foram de 94,9 % para o R1 e 99,2 % para o R2, mesmo dobrando a concentração de corante inicial no período 3, ainda foram obtidas elevadas eficiências, sendo de 96,5 % (R1) e 98,1 % (R2). Observou-se, portanto, excelente desempenho dos reatores anaeróbios em termos de remoção de cor, mesmo para elevadas concentrações de corante.

No período 2, a remoção de DQO foi 77,4 % e 83,3 %, para os reatores R1 e R2, respectivamente. Ao aumentar a concentração do corante (período 3), a remoção de DQO diminuiu em ambos os reatores, passando a 49,3% (R1) e 40,0% (R2), pois houve aumento da DQO afluente dos reatores. Cada corante tem uma demanda teórica de oxigênio, e neste estudo, como foram testadas elevadas concentrações de corante, os valores de DQO afluentes a ambos os reatores foram elevados. Brás *et al.* (2004), em experimento com reator UASB, observaram diferentes remoções de DQO quando o reator foi alimentado com os corantes *Direct Red 254* (DR254) e *Acid Orange 7* (AO7), tendo acetato como cosubstrato. A menor contribuição do DR254 para a DQO total (1,3gDQO/gcorante) relativa ao AO7 (2,2gDQO/gcorante) poderia simplesmente explicar os maiores níveis de remoção de DQO para este corante.

No período 4, a carga orgânica volumétrica do composto etanol foi reduzida a 1,0 KgDQO/m<sup>3</sup>.d e a remoção de cor manteve-se acima de 90% em ambos os reatores. No entanto, adicionando-se apenas 0,5 KgDQO/m<sup>3</sup>.d (período 5) as eficiências de remoção de cor diminuíram, ficando, em média 85,2% (reator 1) e 87,3% (reator 2), mostrando que o sistema começava a ficar carente de elétrons.

No período em que o etanol foi suspenso completamente (período 6), as eficiências de descoloração redutiva foram de apenas 23,7% (R1) e 17,2% (R2). Neste mesmo período as eficiências de remoção de DQO também foram reduzidas, passando a 58,8% (R1) e 44,5% (R2). Isto mostra a importância de um doador de elétrons para que haja equivalentes reduzidos no meio e a influência da concentração de corante utilizada, além do fato de comprovar que a atividade biológica de oxidação do etanol era a responsável pela elevada eficiência de



remoção de cor observada. Contrariamente, Isik e Sponza (2004), observaram uma quase completa descoloração (99%) num reator UASB, no período de suspensão do doador de elétrons glicose. Entretanto, foi utilizada uma concentração bem menor de corante (100mg/L) comparado à usada no presente estudo, em que os autores atribuíram a remoção de cor ao uso do corante como fonte de carbono e energia pelos microrganismos anaeróbios presentes no reator.

No período 7 (Tabela 2), a adição do doador de elétrons etanol foi feita numa carga baixa, de apenas 0,1KgDQO/m<sup>3</sup>.d, que corresponde a 33 mgDQO/L. Foram obtidas baixas remoções de cor, sendo de 21,4% (R1) e 15,0% (R2). Quando foi novamente adicionado o etanol numa carga de 1,0 KgDQO/m<sup>3</sup>.d (período 8), percebeu-se aumento nas taxas de descoloração, sendo maior para o R2 (suplementado com AQDS).

Observou-se que quando o doador de elétrons começava a ser o limitante do processo de remoção de cor, quanto menor a relação doador de elétrons/corante, menor era a eficiência de remoção de cor. Isso provavelmente se devia devido à menor disponibilidade de elétrons para a descoloração redutiva do corante. O consumo de 1mol de O<sub>2</sub> representa a reação com 4mols de elétrons, se 1mol de O<sub>2</sub> representa 32g de DQO, 1mol de elétrons corresponde a 8g de DQO. Como o corante *Congo Red* é diazo, teoricamente, são necessários 8 elétrons equivalentes para reduzir uma molécula. Então, para reduzir 0,6mM do corante são necessários 4,8mM (38,4mg DQO) de elétrons e para 1,2mM são necessários 9,6mM de elétrons (76,8mg DQO). Segundo Dos Santos (2005) as microrganismos anaeróbios redutores e não-redutores do corante azo presentes no consórcio anaeróbio competem pelos mesmos elétrons equivalentes. Ou seja, é necessário que se tenha no meio, elétrons suficientes para haver a redução do corante azo, sendo necessário adicionar uma carga mínima de cosubstrato para garantir satisfatória eficiência de remoção de cor de corantes em reatores anaeróbios, a qual é bem maior do que a quantidade teórica de elétrons.



Tabela 2: Dados dos reatores anaeróbios e os resultados de eficiências de remoção de cor e DQO.

Período	1	2	3	4	5	6	7	8
Fim do período (dias)	12	23	85	145	169	183	198	229
Concentração do corante CR (mg/L)	-	418,20	836,40	836,40	836,40	836,40	836,40	836,40
Concentração do doador de elétrons (mg/L)	833	833	833	333	166	-	33	333
COV do corante (KgDQO/m³.dia)	-	1,46	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95	4,95
COV do doador de elétrons (kgDQO/m³.dia)	2,5	2,5	2,5	1,0	0,5	-	0,1	1,0
AQDS (µM) R1	-	-	-	-	-	-	-	-
AQDS (µM) R2	-	50	50	50	50	50	50	50
Doador de elétrons/corante	-	1,71	0,50	0,20	0,10	-	0,020	0,20
Corante/Mediador redox	-	12	24	24	24	24	24	24
Remoção de DQO R1 (%)	-	77,4 (14,9)	49,3 (10,6)	54,5 (33,0)	75,9 (15,5)	58,8 (12,5)	56,2 (33,9)	32,8 (11,3)
Remoção de DQO R2 (%)	-	83,3 (9,0)	40,0 (14)	60,0 (27,5)	50,5 (19,1)	44,5 (10,5)	29,6 (6,0)	35,5 (16,2)
Remoção de cor R1 (%)	-	94,9 (2,7)	96,5 (6,8)	94,2 (14,7)	85,2 (8,6)	23,7 (10,0)	21,4 (5,0)	89,9 (15,6)
Remoção de cor R2 (%)	-	99,2 (2,4)	98,1 (3,7)	98,4 (8,6)	87,3 (10,0)	17,2 (8,3)	15,0 (12,3)	98,5 (0,8)

Inicialmente, a relação corante/AQDS foi a mesma utilizada por Dos Santos (2005). Mantendo-se a concentração de etanol, a relação corante/AQDS foi dobrada no período 3. O período de transição nas relações não mostrou diferença marcante nas taxas de remoção de cor. Segundo dos Santos (2005), há um maior impacto do mediador redox para menores valores corante/AQDS, o que não foi observado neste estudo. Comprovou-se o poder catalítico do AQDS para baixas concentrações sendo economicamente inviável utilizar altas concentrações do composto.

A adição contínua deste composto no reator anaeróbio representa um custo para Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), mas pode ser compensado pelo grande efeito nas taxas de remoção de cor e pelas baixíssimas concentrações necessárias, que, como foi observado, já garantem o efeito catalítico deste composto. Vários grupos de pesquisa têm buscado a imobilização de mediadores redox em bioreatores, o que diminuiria sobremaneira os custos.

Nos períodos de ausência de doador de elétrons ou quando a carga de etanol não foi suficiente para descoloração do corante (Períodos 6 e 7), o reator livre de AQDS (R1) apresentou maiores remoções de cor,





provando realmente que o mediador redox precisa de um doador de elétrons externo para transferir os elétrons gerados para o corante.

A eficiência de remoção de cor foi maior para o reator 2 (suplementado com AQDS) em todos os períodos em que foi adicionado etanol numa quantidade considerável. No processo de remoção de cor na presença de compostos mediadores redox, a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através de elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a conseqüente regeneração dos mediadores redox (Dos Santos *et al.*, 2007). No entanto, a diferença entre as taxas de remoção dos dois reatores foi pequena quando comparada ao estudo feito por Dos Santos *et al.* (2005) em experimento com RR2 (0,3mM) e AQDS (25µM), em que foram observadas diferenças de até 32% nas taxas de descoloração entre 2 reatores anaeróbios, sendo um deles suplementado com AQDS.

Observou-se que para altas concentrações de corante, as eficiências de remoção de DQO foram baixas, muito provavelmente devido à presença das aminas nos efluentes dos reatores, comprovando sua recalcitrância em ambientes anaeróbios. Singh *et al.* (2007) obtiveram apenas 46% da eficiência de remoção de DQO em experimento com o corante azo *Acid Orange* na concentração de 200mg/L. Ao aumentar a concentração para 300mg/L houve uma redução para 35% na remoção de DQO. Nos experimentos realizados por Méndez-Paz *et al.* (2005), a remoção de DQO foi de 92% para concentração do corante *Acid Orange* 7 de 60mg/L e 67% para 300mg/L do corante.

Durante todo o experimento em fluxo contínuo, monitorou-se o pH, alcalinidade total (AT) e ácidos graxos voláteis (AGV) do sistema (Tabela 3). Devido à adição contínua de bicarbonato de sódio no afluente sintético, foi possível manter a estabilidade do pH, não havendo problemas operacionais por mudanças de pH. As mudanças de pH afetariam o desempenho dos microrganismos, prejudicando o desempenho dos reatores, e, desta forma, reduzindo eficiências de remoção de cor e DQO (Chernicharo, 2005).

Pode-se observar que as médias de alcalinidade foram altas. Os altos valores encontrados se devem à adição de bicarbonato de sódio ao meio basal, favorecendo a segurança do reator para evitar possíveis choques ácidos, principalmente devido à formação de ácidos graxos voláteis oriundos da degradação do doador de elétrons etanol.

**Tabela 3: Dados das médias de pH, alcalinidade e AGV dos efluentes dos reatores anaeróbios.**

Efluentes	pH	AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	AGV (mgCH <sub>3</sub> COOH/L)	AGV/AT
Reator 1	8,02	1450,00	271,70	0,25
Reator 2	8,13	1450,00	294,67	0,25

Em relação aos valores de AGV não foi verificado comprometimento de desempenho dos reatores em tais condições. Segundo Isik e Sponza (2005) um sistema de tratamento anaeróbio estável requer um balanço entre os microrganismos. A manutenção deste balanço é normalmente indicada por uma baixa concentração de AGV e pH estável.

Conforme Behling *et al.* (1997), se o reator UASB estiver estável a taxa AGV/alcalinidade total do efluente do reator é menor que 0,4. Observando a Tabela 1, os reatores apresentaram uma média inferior a este valor e em nenhum momento durante o experimento encontrou-se um valor superior a 0,4 (dados não mostrados).

### **EXPERIMENTO EM BATELADA**

Os testes conduzidos em batelada mostraram melhor o impacto do mediador redox AQDS na descoloração redutiva do corante azo *Congo Red* quando comparados ao experimento em fluxo contínuo, como pode ser visto na Tabela 4, na comparação das constantes cinéticas dos experimentos. Na presença de AQDS a constante cinética do processo de descoloração do corante *Congo Red* aumentou em 1,35 vezes. Alguns



fatores como concentração de biomassa e disponibilidade de doadores de elétrons, influenciam na cinética da reação de descoloração.

Para 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.

**Tabela 4: Eficiência de remoção de cor e valores das constantes cinéticas da descoloração redutiva do corante azo *Congo Red* em experimentos em batelada.**

Corante azo (0,3mM)	Experimento	Eficiência de remoção de cor (%)	$K_1$ (dia <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
<i>Congo Red</i>	Com cosubstrato etanol (1,5gDQO/L)	97,5	3,80	0,05
<i>Congo Red</i>	Com cosubstrato etanol (1,5gDQO/L) e AQDS (50μM)	99,3	5,12	0,05

O poder catalítico do AQDS em acelerar as taxas de remoção de cor do corante *Reactive Red 2* (260mg/L) foi verificado nos experimentos de van der Zee (2002), na presença do doador de elétrons hidrogênio, que fez aumentar a constante de descoloração em 2 vezes na presença de apenas 7μM de AQDS. Baixas concentrações de AQDS também resultaram em completa descoloração de corante azo em experimento realizado por Cervantes *et al.* (2001), comprovando que as porções de quinonas podem atuar a concentrações catalíticas como mediadores redox. Dependendo do cosubstrato adicionado, do corante e do lodo anaeróbio, obtêm-se diferentes resultados em termos de aceleração do processo de descoloração na presença de diferentes concentrações de AQDS. Portanto, é preciso conhecer as características do efluente têxtil e do reator anaeróbio para melhor utilização do composto catalisador.

O AQDS acelera o processo de remoção de cor eficientemente, tanto se utilizando diferentes cosubstratos como diferentes condições de temperatura do meio. Durante um estudo comparativo de Dos Santos (2005a) entre amostras de lodo incubadas sob condições mesofílicas (30°C) e termofílicas (55°C), a taxa de descoloração a 55°C ( $k = 0,93d^{-1}$ ) foi até 6 vezes maior do que a 30°C ( $k = 0,15d^{-1}$ ), na ausência de AQDS. Adicionando-se AQDS (12μM), melhores taxas de descoloração foram obtidas tanto a 30°C ( $k = 0,77d^{-1}$ ) e a 55°C ( $k = 1,52d^{-1}$ ), que representa um aumento de 6 e 1,6 vezes, respectivamente, na comparação com o controle sem AQDS. Ou seja, o impacto deste composto é maior para menores temperaturas, pois elevadas temperaturas mascaram o efeito do mesmo.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, podem-se fazer as seguintes considerações:

- Foram obtidas elevadas eficiências de remoção de cor em ambos os reatores, mostrando a eficiência do sistema, mesmo para elevadas concentrações do corante azo *Congo Red*.
- A variação da carga orgânica do doador de elétrons interferiu no processo de remoção de cor. Uma vez que a competição por elétrons ocorre entre os microrganismos anaeróbios redutores e não redutores de corantes, é importante que se mantenha uma relação mínima entre as cargas orgânicas do corante e a do doador de elétrons para se sustentar o processo de descoloração redutiva, sendo esta bem superior à quantidade teórica de elétrons.





- O potencial catalítico do AQDS foi comprovado, aumentando a estabilidade do sistema e garantindo maiores taxas de remoção de cor, quando havia elétrons disponíveis, oriundos da oxidação de cosubstrato.
- Em relação à remoção de DQO, os valores obtidos foram baixos, devido à elevada concentração de corante utilizada nos reatores e a contribuição das aminas aromáticas produzidas, havendo necessidade de um pós-tratamento deste efluente para eliminação das aminas, que são tóxicas.

## 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. ALBURQUERQUE, M. G. E.; LOPES, A.T.; SERRALHEIRO, M.L.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourization in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 36, p. 790-799, 2005.
2. APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 21ª ed. 2005.
3. BEHLING, E. ; DIAZ, A.; COLINA, G.; HERRERA, M.; GUTIERREZ, E.; CHACIN, E.; FERNANDEZ, N.; FORSTER, C. F. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresearch Technology*. V. 61, p. 239-245, 1997.
4. 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.
5. CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007.
6. 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.
7. DOS SANTOS, A.B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10 nº3 Jul/set, p. 253-259, 2005.
8. 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.
9. FIELD, J.A. Recalcitrance as a catalyst for new developments. *Water Science and Technology*, v. 44, nº8, p. 33- 40, 2001.
10. 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.
11. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Revista Química Nova*, v.23 (1), p. 71-78, 2000.
12. IQBAL, M. *Textile Dyes*. Paquistão, 2008.
13. 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.
14. ISIK, M.; SPONZA, D. T. A batch kinetic study on decolorization and inhibition of Reactive Black 5 and Direct Brown 2 in an anaerobic mixed culture. *Chemosphere*, v. 55, p: 119-128, 2004.
15. 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.
16. 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*, p. 3448 – 3455 Junho, 2003.
17. 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.



18. STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of dyes. *Applied Microbial Biotechnology*, v. 56, p. 69-80, 2001.
19. TAN, N. C.G. Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.
20. VAN DER ZEE, F.P. Anaerobic azo dye reduction. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.
21. VAN DER ZEE, F.P.; VILLAYERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. *Water Research*, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
22. YOO, E.S.; LIBRA, J.; WIESMAN, U.; Reduction of azo dyes by *desulfovibrio desulfiricans*. *Water Science Technology*, v.14, p.15-22, 2000.