

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DO AQDS E DO EFEITO DA REDUÇÃO DE SULFATO NAS TAXAS DE REMOÇÃO DE COR SOB CONDIÇÕES ANAERÓBIAS

**Mayara C. COSTA (1); Gabriela A. MONTEIRO (2); Glaydson Leandro F. MENDONÇA (3)
Daniel D. DE LIMA (4); André B. DOS SANTOS (5).**

(1) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, S/N
Bloco 713, Pici. Fortaleza, Ceará, Brasil. CEP: 60451-970.

Fone: +55 85 33669490 Fax: +55 85 33669627 E-mail: mcarantino@hotmail.com

(2) Universidade Federal do Ceará. E-mail: gabiameno@gmail.com

(3) Universidade Federal do Ceará. E-mail: zleon9@yahoo.com.br

(4) Universidade Federal do Ceará. E-mail: danieldavid_08@hotmail.com

(5) Universidade Federal do Ceará. E-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

A presença de sulfato nos efluentes pode tanto contribuir quanto inibir a descoloração reductiva de corantes. O objetivo desta pesquisa foi investigar o impacto de diferentes concentrações de sulfato na redução de corantes azo, assim como o efeito da presença do mediador redox Antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS) nas taxas de descoloração. Como consórcio microbiano, utilizou-se um lodo anaeróbio coletado numa cervejaria. Para os experimentos em batelada, foram testados os corantes *Reactive Red 2* (RR2) e *Congo Red*, e para experimentos em fluxo contínuo, somente o *Congo Red*. Como doador de elétrons utilizou-se o composto etanol e o sulfato de sódio (250mg/L) como fonte de sulfato. A constante cinética de primeira ordem do RR2, na ausência de sulfato, foi reduzida em 54% quando aplicada uma concentração de 500mg/L de sulfato e em 41% para 1000mg/L. Para o corante *Congo Red*, não houve impacto da concentração de sulfato no processo de descoloração. No reator suplementado com AQDS, a média de eficiência de remoção de cor foi de 98,7% e para o reator livre de AQDS foi de 97,1%. Conclui-se que a aplicação de altas concentrações de sulfato não reduziu a taxa de descoloração de ambos os corantes quando o mediador redox foi aplicado, comprovando o poder catalítico do AQDS nas taxas de remoção de cor.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia, *Reactive Red 2*, *Congo Red*, sulfato, mediador redox.

1. INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de corantes é liberada no meio ambiente através de descargas de efluentes da indústria têxtil, ocasionando preocupação do ponto de vista ambiental e de saúde pública (van der Zee, 2002). Os corantes azo correspondem de 60 a 70% de todos os que são utilizados nos processos industriais, os quais são caracterizados por anéis aromáticos e os grupos azo ($R_1-N=N-R_2$) em sua estrutura. A liberação destes no meio ambiente é um problema devido à toxicidade, mutagenicidade e por serem carcinogênicos (TAN, 2001).

A remoção de cor, especialmente de efluentes têxteis, tem sido um grande desafio das últimas décadas, sendo que os processos biológicos de tratamento de esgotos são os mais atraentes sob o ponto de vista econômico. Diferentes microrganismos, tais como bactérias aeróbias e anaeróbias, fungos e actinomicetos têm sido estudados, no processo de descoloração (DOS SANTOS, 2005).

Sob condições aeróbias, baixas taxas de descoloração são atingidas, pois o oxigênio é mais efetivo aceptor de elétrons comparado ao corante azo (STOLZ, 2001). Sob condições anaeróbias, a remoção de cor é também chamada de descoloração redutiva, sendo o corante o aceptor terminal de elétrons e, portanto, melhores taxas de descoloração são obtidas. (DOS SANTOS, 2005).

Os compostos quinônicos, como o antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS), funcionam como mediadores redox durante a transferência de elétrons em reações químicas e microbiológicas (CERVANTES, 2002). Segundo Dos Santos *et al.* (2007), a remoção de cor sob condições anaeróbias na presença de AQDS se dá em duas fases: a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; e a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a conseqüente regeneração dos mediadores redox.

Conforme Brauna (2007), as reações bioquímicas, como as envolvidas nos processos de remoção de cor tanto na presença quanto na ausência de mediadores redox, podem ser prejudicadas, e em algumas vezes inibidas, devido à presença de sulfato, que pode funcionar como aceptor alternativo de elétrons. Entretanto, o efeito deste composto nos processos biológicos de remoção de cor é bastante contraditório.

A presença de sulfato em efluentes têxteis pode ter diferentes efeitos na redução dos corantes azo. Primeiramente, o sulfato pode competir com os corantes, como um aceptor de elétrons, dependendo da capacidade do inóculo de conduzir a redução de sulfato e da concentração de sulfato. Também pode ocorrer a geração de elétrons equivalentes através da oxidação anaeróbia de substrato em reatores de redução de sulfato, podendo ser envolvidos na redução de corantes azo. E por último, o sulfeto gerado, via redução de sulfato, pode também contribuir para a redução de corantes azo (CERVANTES *et al.*, 2007).

O presente trabalho objetiva avaliar o potencial catalítico do mediador redox AQDS, na ausência e na presença de diferentes concentrações de sulfato, no processo de remoção de cor, em experimentos em batelada e em fluxo contínuo.

2. METODOLOGIA

2.1. Experimentos em batelada

O Lodo utilizado em ambos os experimentos foi coletado em um reator tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), de uma indústria de cerveja (Fortaleza, Ceará, Brasil).

O consórcio anaeróbio, testado em uma concentração inicial de 1,5 gSSV (Sólidos Suspensos Voláteis)/L, era 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 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.

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 trácicos, o qual 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),

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92), $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (162), EDTA (1000) e HCl 36% (1). O meio basal foi tamponado com o tampão fosfato de sódio.

Selecionaram-se os corantes azo *Reactive Red 2* (Figura 1) e *Congo Red* (Figura 2), como modelos para esse estudo, sendo utilizados em sua forma analítica na concentração de 0,3 mM. O doador de elétrons utilizado foi o Etanol, 1,5gDQO (Demanda Química de Oxigênio)/L, e o mediador redox AQDS foi testado na concentração de 50 μM . Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

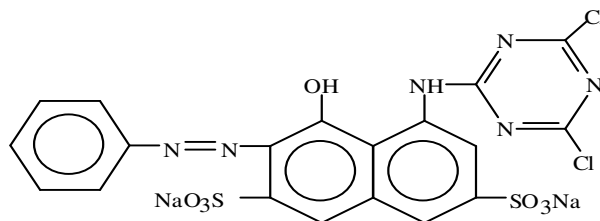


Figura 1 – Estrutura molecular do corante *Reactive Red 2*, na forma não-hidrolisada.

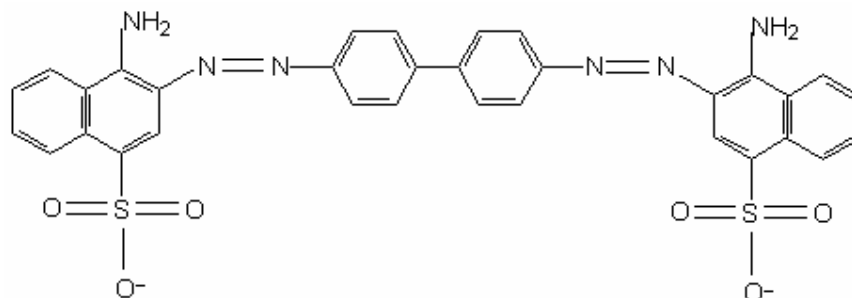


Figura 2 – Estrutura molecular do corante *Congo Red*.

2.2. Experimentos em fluxo contínuo

Utilizaram-se dois reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) com volume útil de 0,53 L, operado com um TDH de 8 h, e mantidos em temperatura ambiente de $28 \pm 2^\circ\text{C}$. O reator R2 era suplementado com o mediador redox AQDS na concentração de 50 μM . Para melhorar a distribuição dos afluentes, foram colocadas esferas de vidro no fundo de cada reator. Os reatores foram preenchidos com uma manta de lodo e água destilada em torno de 2/3 de sua altura, o que perfazia uma concentração de aproximadamente 30gSSV/L. O meio basal era o mesmo utilizado nos experimentos em batelada, com exceção do tampão que era bicarbonato de sódio (2,5 g/L). Foi utilizado apenas o corante *Congo Red* nas concentrações de 0,6mM e 1,2mM. O doador de elétrons utilizado foi o Etanol, em uma carga orgânica volumétrica (COV) constante de 2,5Kg de DQO/ m^3 dia.

2.3. Análises

Periodicamente eram coletadas amostras das garrafas em série, sendo estas diluídas de 1:5 com o tampão fosfato de sódio e analisadas no espectrofotômetro (Thermo - Nicolet Evolution 100). Os corantes *RR2* e *Congo Red* tiveram suas absorbâncias lidas nos comprimentos de onda de 539 nm e 486 nm, respectivamente, que eram os comprimentos de onda de maior absorbância molar de cada corante.

Além da cor, os demais parâmetros (pH, alcalinidade, ácidos graxos voláteis e DQO) eram analisados duas vezes por semana tanto nos afluentes como nos efluentes dos reatores anaeróbios conforme o *Standard Methods* (APHA, 2005). Foram feitas análises de sulfato para ambos os reatores, através do Método de Cromatografia de íons.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Experimentos em Batelada

Na tabela 1 pode-se observar os efeitos do sulfato e do mediador redox AQDS na descoloração do corante *RR2* a partir dos valores da constante cinética de primeira ordem (k), 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 era plotado contra $\ln (A_t / A_0)$ e o valor de k era estimado pelo coeficiente angular da regressão linear.

Tabela 1 – Valores das constantes cinéticas para os experimentos com o corante *RR2*.

Condições	K_1 (dia^{-1})	Desvio Padrão
Etanol	1,00	0,48
Etanol sulfato (100mg/L)	1,31	0,04
Etanol sulfato (250mg/L)	1,12	0,07
Etanol sulfato (500mg/L)	0,46	0,08
Etanol sulfato (1000mg/L)	0,59	0,15
Etanol AQDS	2,51	0,53
Etanol AQDS sulfato (100mg/L)	1,94	0,09
Etanol AQDS sulfato (250mg/L)	1,92	0,22
Etanol AQDS sulfato (500mg/L)	1,73	0,16
Etanol AQDS sulfato (1000mg/L)	1,85	0,47

As constantes cinéticas foram maiores para o experimento com AQDS, mesmo quando utilizadas maiores concentrações de sulfato de sódio, comprovando o efeito catalítico deste composto (Tabela 1). van der Zee *et al.*(2003) realizaram experimentos com o corante *RR2* para diferentes concentrações de sulfeto, na presença e na ausência de mediador redox AQDS (20 μM) e também comprovaram a importância deste composto para estimular os mecanismos químicos e biológicos da redução deste corante.

Na ausência de AQDS, observa-se que para concentrações a partir de 500mg/L de sulfato de sódio houve um efeito inibitório do processo de remoção de cor (Tabela 1), obtendo-se menores valores da constante cinética. Segundo van der Zee *et al.*(2003), na redução de corantes azo, o sulfato pode ter dois papéis: além de ser reduzido ao doador de elétrons sulfeto, pode também competir com o corante como aceptor de elétrons. Ou seja, dependendo das condições do lodo anaeróbio inoculado e da concentração de sulfato, podem-se ter diferentes resultados.

Cervantes (2006) *et al.* observaram que o incremento da concentração de sulfato estimulou a redução do corante azo *Reactive Orange 14* (*RO14*) nas incubações de lodo suplementado com glicose, acetato ou propionato como doadores de elétrons. Entretanto, houve uma redução na taxa de descoloração quando a concentração de sulfato foi de 10g/L. Quando a riboflavina foi incluída como mediador redox durante a redução química do *RO14* por sulfeto (resultante da redução de sulfato), a taxa de descoloração foi aumentada em 44 vezes, melhorando a contribuição do sulfeto biogênico.

A descoloração do corante *Congo Red* pode ser observada na Tabela 2. Os valores das constantes cinéticas foram superiores aos obtidos para o corante *RR2*, mostrando que o *RR2* é mais recalcitrante. O sulfato não teve efeito inibitório nas concentrações testadas. Na presença de AQDS, foram obtidas maiores constantes cinéticas, independente da concentração de sulfato adicionada.

Tabela 2 – Valores das constantes cinéticas para os experimentos com o corante *Congo Red*.

Condições	K_1 (dia ⁻¹)	Desvio Padrão
Etanol	3,80	0,05
Etanol sulfato (100mg/L)	3,84	0,23
Etanol sulfato (250mg/L)	3,86	0,04
Etanol sulfato (500mg/L)	3,20	0,32
Etanol sulfato (1000mg/L)	3,82	0,29
Etanol AQDS	5,12	0,07
Etanol AQDS sulfato (100mg/L)	6,65	0,68
Etanol AQDS sulfato (250mg/L)	4,41	0,78
Etanol AQDS sulfato (500mg/L)	5,80	0,27
Etanol AQDS sulfato (1000mg/L)	4,17	1,73

As taxas de eficiência de remoção de cor foram calculadas em intervalos de horas. Nas figuras 3 e 4, podem ser observados os gráficos que indicam o comportamento da remoção de cor nas diferentes condições testadas. Para o corante *RR2*, na presença de AQDS, em 30h foi obtida mais de 90% de remoção de cor, enquanto que na ausência de AQDS, o processo foi mais demorado, não tendo sido atingidas as mesmas eficiências. Para o *Congo Red*, foram altas as taxas de remoção de cor, comparadas ao *RR2*.

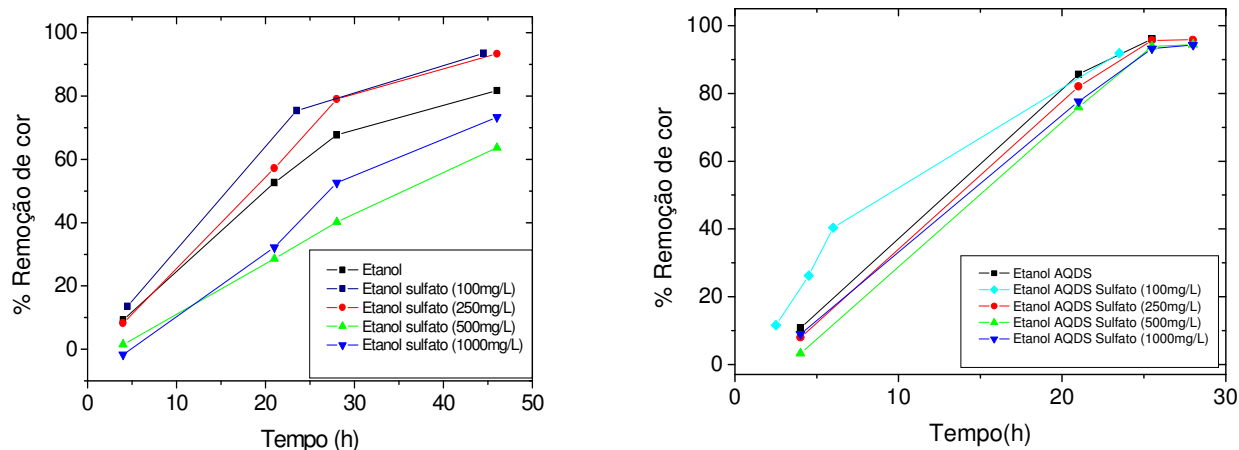


Figura 3 - Taxa de remoção de cor para o corante *RR2*.

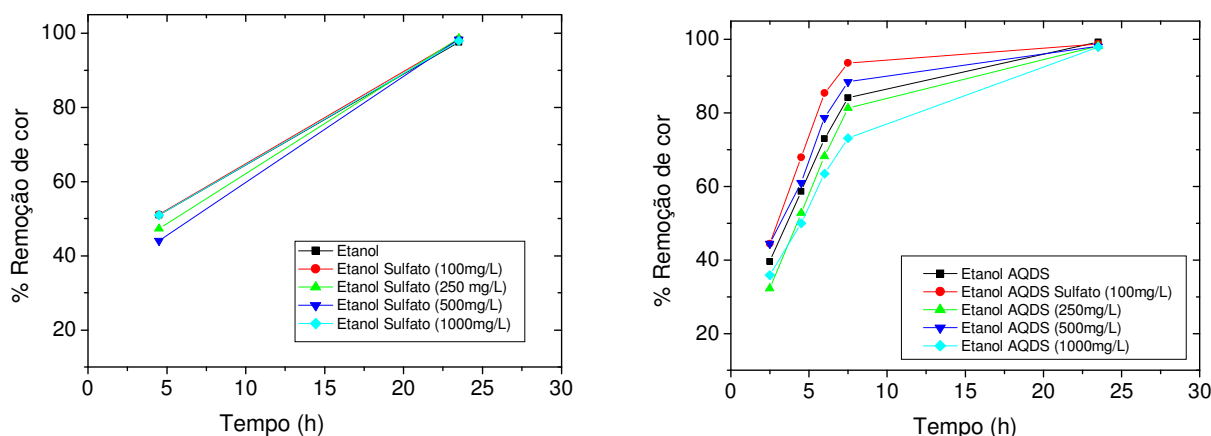


Figura 4 - Taxa de remoção de cor para o corante *Congo Red*.

3.2. Experimentos em Fluxo Contínuo

Após o período de aclimação do lodo (Período 1), foi adicionado o corante *Congo Red* em ambos os reatores na concentração de 418mg/L ou 0,6mM (Período 2), sendo esta concentração dobrada no Período 3. Na Tabela 3, pode-se observar os principais parâmetros e as eficiências de remoção de cor, DQO e de redução de sulfato.

Etapa	1	2	3
Fim do período (dias)	20	36	107
COV KgDQO/m ³ .d	2,5	2,5	2,5
<i>Congo Red</i> mM	-	0,6	1,2
AQDS (μM) R1	-	-	-
AQDS (μM) R2	-	50	50
Sulfato de sódio (mg/L)	250	250	250
Remoção de DQO R1 (%)	-	21,2 (1,7)	57,1 (14,2)
Remoção de DQO R2 (%)	-	39,19 (11,4)	47,4 (17,5)
Remoção de cor R1 (%)	-	98,9 (0,6)	95,3 (6,2)
Remoção de cor R2 (%)	-	99,1 (0,4)	98,3 (0,8)
Redução de sulfato R1 (%)	19,4	-	53,1
Redução de sulfato R2 (%)	22,5	-	83,7

Tabela 3 – Dados dos reatores anaeróbios nos 3 períodos.

Os resultados mostraram elevadas eficiências de remoção de cor, em ambos os reatores. Mesmo dobrando a concentração do corante, manteve-se a eficiência de remoção de cor superior a 90%. Brauna (2007), em experimento com o corante *RR2* (20 mg/L), na ausência de sulfato e tendo etanol como doador de elétrons, obteve eficiência de remoção de cor de 80%, sendo este valor reduzido para 74% quando a concentração do corante foi dobrada.

Singh *et al.* (2006), num experimento com um reator anaeróbio e utilizando os corantes azo *Acid Orange 6* e *Acid Orange 7*, obtiveram taxas de descoloração superiores a 90%, para concentrações de corante até 300 mg/L, tendo a glicose como doador de elétrons.

Relativo à competição entre redução do corante e outros aceptores de elétrons, a literatura também mostra efeitos contraditórios da presença de sulfato. Cervantes *et al.* (2007) estudaram em experimentos em batelada, o efeito de altas concentrações de sulfato na descoloração redutiva de diferentes corantes azo por lodo anaeróbio. Os autores encontraram pouco ou nenhum efeito do sulfato (5–10 g sulfato/L) nas taxas de descoloração do corante *Reactive Orange 14* (RO14), *Direct Blue 53* (DB53) e *Direct Blue 71* (DB71) na ausência do mediador redox riboflavina. Entretanto, um aumento na concentração de sulfato nas garrafas que continham riboflavina (20 μM) proporcionou um aumento na descoloração de todos os corantes em até 3,6 vezes, comparado com os controles que não possuíam sulfato, mas que continham riboflavina. No

decorrer destes experimentos, a redução de sulfato não ocorreu durante a fase de redução do corante, mas somente antes de o corante ser introduzido no sistema e após a redução do corante. Tal observação sugeriu que a redução do corante azo supera a redução do sulfato pelos equivalentes reduzidos disponíveis. Entretanto, outras investigações revelaram um efeito inibitório do sulfato na redução de diferentes corantes (Albuquerque *et al.* 2005; Cervantes *et al.* 2006) devido a preferência deste composto como aceptor final de elétrons.

Em relação à remoção de DQO, os valores obtidos foram baixos, devido à elevada concentração de corante utilizada. Brauna (2007) obteve eficiência de remoção de DQO de 89% num reator anaeróbio EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) utilizando o corante RR2 na concentração de 20mg/L, na ausência de sulfato. Já Singh *et al.* (2006) 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.

Observou-se que o reator 2 (suplementado com AQDS) apresentou maior redução de sulfato em relação ao reator 1 (livre de AQDS). Nos reatores não houve inibição do crescimento dos microrganismos pelo sulfato adicionado. Segundo Diniz *et al.* (2002), aumentando-se a concentração de sulfato, é possível aumentar a taxa de crescimento específico dos microrganismos até valores limites, acima dos quais inibirá o crescimento, provavelmente devido ao excesso de sulfeto gerado, que é tóxico às células.

4. CONCLUSÕES

- Para maiores concentrações de sulfato, houve efeito inibitório nas taxas de remoção de cor, para o corante RR2. No entanto, adicionando-se o mediador redox AQDS, houve aumento nas taxas de descoloração, para todas as concentrações de sulfato testadas, comprovando o potencial catalítico do AQDS mesmo na presença de sulfato.

- Para o corante *Congo Red*, não foi observado efeito da presença de sulfato nas taxas de descoloração, uma vez que a redução do corante ocorreu com uma cinética semelhante para todas as concentrações de sulfato testadas. Com a adição do mediador redox no sistema em estudo, observou-se um aumento na velocidade de remoção de cor.

- Nos experimentos em fluxo contínuo pode-se observar elevada remoção de cor e comprovar mais uma vez a eficiência do AQDS como catalisador nesta reação uma vez que o reator que o continha apresentou uma maior estabilidade e uma maior taxa de remoção. Adicionalmente foi possível observar que o tratamento anaeróbio foi eficiente na remoção do *Congo Red*, mostrando-se estável durante todo o período de estudo. Assim, o tratamento anaeróbio mostra-se bastante promissor para ser aplicado em uma escala real.

REFERÊNCIAS

ALBURQUERQUE, M. G. E et al. 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.

APHA. *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 21^a ed. American Public Health Association, 2005.

BRAUNA, C.H. da C., *Efeito do nitrato na descoloração redutiva de corante azo por lodo anaeróbio mesofílico*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2007.

CERVANTES, F.J. *Quinones as electron acceptors and redox mediators for the anaerobic biotransformation of priority pollutants*. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

CERVANTES, F.J., *et al.* The role of sulphate reduction on the reductive decolorization of the azo dye reactive orange 14. *Water Science & Technology*. Vol 54 N° 2 pp 171 – 177, 2006.

CERVANTES, F.J., *et al.*, Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. *Chemosphere*, 2007.

DINIZ, P.E.; LOPES, A.T.; LINO, A.R.; SERRALHEIRO, M.L. Anaerobic Reduction of a Sulfonated Azo Dye, *Congo Red*, by Sulfate-Reduction Bacteria. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Vol. 47. 147-161. 2002.

DOS SANTOS, A.B. *Reductive Decolourization of Dyes by Thermophilic Anaerobic Granular Sludge*. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2005.

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 de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol. 12 N° 1,102 -108, jan/mar, 2007.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56: 69-80, 2001.

SINGH, P. *et al.* Decolorization and partial degradation of monoazo dyes in sequential fixed-film anaerobic batch reactor (SFABR). *Bioresource Technology*. 2006.

TAN, N. C.G. *Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes*. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.

van der ZEE, F. *Anaerobic azo dye reduction*. Ph.D Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.

van der Zee, F.P. *et al.* The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Research*. 2003.

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). Agradecemos também ao Laboratório Núcleo de Águas, nas pessoas do professor Ronaldo e da estudante Kátia.